Frankfurt/Main 1970

J. Peschel

1970

VERUNREINIGUNGEN IN FESTKÖRPERN:
KRISTALLFELD-EFFEKTE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von
I n g o   P e s c h e l
aus
Breslau in Schlesien

Oktober 1970

Ein Teil der Ergebnisse dieser Arbeit wurde bzw. wird veröffentlicht in
Zeitschrift für Physik 238, 99, (1970)
Zeitschrift für Physik 241, 82, (1971)

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Frankfurt/Main

Dekan: Prof. Dr. H.Oelschläger
Erster Berichterstatter: Prof. Dr. P.Fulde
Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. H.Thomas

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dez. 1970

Inhalt: Seite

Übersicht:

Wir betrachten seltene Erden als Verunreinigungen in Festkörpern. Unter dem Einfluß des elektrischen Kristallfeldes spalten die entarteten Zustände der freien Ionen in energetisch verschiedene Niveaus auf, sodaß die Verunreinigung - im einfachsten Fall - als ein System mit zwei (nicht entarteten, nicht magnetischen) Energieniveaus dargestellt werden kann.

In Teil I untersuchen wir die Transporteigenschaften von Metallen mit solchen Verunreinigungen, insbesondere deren Thermokraft. Wir zeigen, daß inelastische Streuprozesse der Leitungselektronen zu starken Anomalien in der Thermokraft führen können.

In Teil II betrachten wir ein Gitter aus seltenen Erden mit Kristallfeldaufspaltung, das infolge einer Kopplung zwischen den Gitterionen einen magnetischen Phasenübergang zeigt. Wir ersetzen dann ein Ion durch ein Fremdion, das verschiedene Niveauaufspaltung, verschiedene Kopplung zu den Nachbarn usw. haben kann. Dies führt zu lokalen magnetischen Anregungen und eventuell zu Instabilitäten. Bei endlicher Konzentration solcher Verunreinigungen verschiebt sich die Temperatur des Phasenübergangs. Wir leiten die entsprechenden Gleichungen ab und diskutieren sie qualitativ und teilweise quantitativ.

Bei unseren Untersuchungen verwenden wir Abrikosovs Pseudo-Fermion-Technik zur Beschreibung der seltenen Erden. Das erlaubt es uns, die Standard-Methoden aus der Theorie der Greenschen Funktionen zu verwenden. Einwände, die gegen diesen Formalismus vorgebracht werden, sind für die hier behandelten Probleme unwichtig.

Einführung:

Das Wort "Verunreinigung" hat einen negativen Beigeschmack - schließlich ist es ja nur eine Umschreibung für Schmutz. Solcher Schmutz stört die Experimentalphysiker beim Messen und die Theoretiker beim Rechnen. Trotzdem kann man sagen, daß viele Stoffe erst durch bestimmte Verunreinigungen interessant werden. Zusätze - oft von minimaler Konzentration - können praktisch alle physikalische Eigenschaften einer Substanz beeinflussen, von der Festigkeit bis zur Farbe. Die Halbleitertechnik zeigt, wie vorteilhaft solche Effekte in der Praxis werwendet werden können.

In der modernen Metalltheorie wurde man auf die Verunreinigungen aufmerksam, als Bloch ([1]) bemerkte, daß ein ideales, festes Gitter für die Leitungselektronen garkein Hindernis darstellt. Der Restwiderstand bei tiefen Temperaturen konnte daher nur auf Störungen des Gitters zurückgehen ([2]).Inzwischen hat sich das Interesse auf magnetische Verunreinigungen verlagert, die nicht nur ein elektrostatisches Potential darstellen, sondern mit dem Spin auch noch einen inneren Freiheitsgrad besitzen. Dieses an sich schon umfangreiche Gebiet wurde durch Kondo 1964 um einen weiteren Effekt bereichert ([3]). Er berechnete die Streuung der Leitungselektronen an solchen Zusätzen und fand, daß sie für $T \rightarrow 0$ stark ansteigt, ja daß die ganze Störungsrechnung u.U. schon bei einer endlichen Temperatur zusammenbricht. Diese Entdeckung brachte neben einer Flut von theoretischen und experimentellen Arbeiten auch die Frage, ob es ähnliche Erscheinungen noch in anderem Zusammenhang gibt. Beim Entstehen des Kondo-Effekts wirken ja zwei Faktoren zusammen: die Existenz eines inneren Freiheitsgrades und die besonderen Eigenschaften der Spinoperatoren. Es zeigt sich nun - und wir werden das im Verlauf unserer Rechnungen sehen - daß Kondoartige Effekte unabhängig von Spinoperatoren auch dann auftreten, wenn die Verunreinigung mehrere passende Energieniveaus besitzt. Dies ist z.B. bei den seltenen Erden der Fall.

Freie Ionen seltener Erden haben einen Grundzustand, der durch den Drehimpuls J der 4f-Elektronen bestimmt und somit (2J+1)-fach entartet ist. In einem Kristall eingebaut, bleibt die Struktur der weit innen liegenden 4f-Schale erhalten, doch wird die Entartung durch die Wirkung des Kristallfeldes ganz oder teilweise aufgehoben. Einzelheiten dazu geben wir in einem besoderen Kapitel an. Hier ist für uns wichtig, welche Größe diese Aufspaltung hat. Das kann man z.B. mit paramagnetischer Resonanz messen, falls die seltenen Erden in einen Isolator eingebaut sind. In Metallen muß man inelastische Neutronenstreuung heranziehen. Es zeigt sich ([4,5,6]), daß die Kristallfeldniveaus um Energien der Größenordnung 10^0-10^2 ^oK auseinanderliegen, während das nächste Multiplett mit einem Wert $J' \neq J$ um etwa 10^3 ^oK höher liegt. Damit sind die Kristallfeldenergien mit normalen thermischen Energien k_BT vergleichbar, was von vornherein interessante Effekte vermuten läßt. Ein Beispiel ist die Paarbrechung durch solche Ionen in supraleitenden Materialien ([7]), ein anderes Beispiel - die Transportvorgänge - behandeln wir hier.

Wenn die thermische Energie k_BT vergleichbar mit der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und erstem Anregungszustand der seltenen Erde ist, dann setzen inelastische Streuprozesse der Leitungselektronen ein. Dieser Mechanismus, der mit Störungsrechnung zweiter Ordnung behandelt werden kann, wurde schon 1954 von Elliott ([8]) vorgeschlagen (für den Fall, daß die seltenen Erden selbst das Gitter bilden). Um unsere Diagramm-Methoden zu demonstrieren, leiten wir zunächst die Boltzmann-Gleichung für das Problem ab und berechnen dann die elektrische Leitfähigkeit σ und die Wärmeleitfähigkeit $\varkappa$. Diese Größen können exakt berechnet werden, was es uns erlaubt, wieder einmal die sogenannte Matthiessensche Regel zu testen. Sie besagt, daß sich die Widerstände durch verschiedene Streumechanismen (hier elastische und inelastische Streuung) ohne Interferenz addieren. Wir werden Abweichungen gegenüber den exakten Werten finden, allerdings nur im Gebiet $T \cong 0.3\,\delta$, wo δ der oben erwähnte Niveauabstand ist.

Unser Hauptziel in Teil I der Arbeit wird allerdings die Berechnung der Thermokraft Q sein. Wie man weiß [9], hängt diese Größe sehr empfindlich davon ab, wie die Leitungselektronen gestreut werden. Falls die Relaxationszeit $\tau(\varepsilon)$ der Elektronen eine ungerade Funktion der Energie ε (bezogen auf das chemische Potential) ist, dann erhält man eine große Thermokraft. Viele theoretische Arbeiten zur Thermokraft beruhen deshalb auf der Idee, eine solche Relaxationszeit zu suchen [10-15]. Beim normalen Kondo-Fall (Streuung der Elektronen an magnetischen Verunreinigungen aus der Gruppe der Übergangselemente) findet man ein solches $\tau(\varepsilon)$ in der Ordnung $V \cdot J^3$ der Störungsrechnung, wo V die Konstante der Potentialstreuung und J die Austauschkonstante sind [11,12,14,16,17]. Wir werden das gewünschte $\tau(\varepsilon)$ dank der Kristallfeldaufspaltung schon in der dritten Ordnung der Störungsrechnung finden, in der Ordnung VJ^2 (die Konstante J ist bei uns für die inelastischen Prozesse zuständig). Das ist vorteilhaft, da wir bei den seltenen Erden einen kleineren Wert von J erwarten müssen (die 4f-Schale liegt weiter innerhalb der Hülle) als bei den Übergangsmetallen. Wir erhalten einen Zusatzterm zur normalen Thermokraft $Q_o \sim T/\varepsilon_F$, der bei $T \cong 0.3\delta$ ein Maximum der Größe $\simeq N(0)J^2/V$ hat, wo N(0) die Zustandsdichte an der Fermikante ist und wir ein Modell mit nur zwei Niveaus für die Verunreinigung benutzt haben. Dies sollte für $\delta \lesssim 10\ ^oK$ meßbar sein und würde eine zusätzliche Methode zur Bestimmung von δ in Metallen ergeben. Diese Struktur in Q ist in gewisser Weise analog zu den bekannten Schottky-Anomalien, welche die Verunreinigungen in der spezifischen Wärme der Substanz erzeugen.

Bei der Rechnung werden wir sehen, daß die Divergenzstellen der Selbstenergie dritter Ordnung (der Leitungselektronen) hier bei den Energien $\pm\delta$ liegen. Das hat zur Folge, daß unser Fall relativ "ungefährlich" ist: für $T \to 0$ bleiben die Divergenzen außerhalb der thermischen Reichweite der Elektronen. Wenn wir von Größen wie der dynamischen Leitfähigkeit $\sigma(\omega)$ absehen, so ist das Extremum in der Thermokraft

die einzige auffällige Spur, welche diese Divergenzen hinterlassen.

Im zweiten Teil der Arbeit betrachten wir die Verunreinigungen aus einer anderen Perspektive. Wir fragen hier: Wie wirken Zusätze auf gewisse Kollektiv-Vorgänge im System. Solch ein Problem zuerst 1944 von Lifschitz aufgeworfen ([18]), der die Schwingungen eines Gitters mit einem Fremdatom untersuchte. Es ergab sich, daß neue Schwingungstypen ("lokale Schwingungen") mit einer Frequenz außerhalb des Bandes der ungestörten Gitterschwingungen auftreten können. Das Problem - theoretisch nicht schwieriger zu behandeln als das normale Gitter - wurde später in einer großen Zahl von Arbeiten aufgegriffen ([19,20]), besonders als z.B. mit dem Mößbäuer-Effekt Methoden bereitstanden, solche lokalen Schwingungen direkt zu "beobachten". Wir behandeln eine Situation, die formal sehr ähnlich ist.

Die seltenen Erden und eine große Zahl ihrer Verbindungen zeigen bei tiefen Temperaturen magnetische Ordnung oder wenigstens eine Neigung dazu. Wir haben dann ein Gitter aus seltenen Erden vor uns, wobei jedes Ion eine Reihe von Kristallfeld-Zuständen besitzt und die Ionen mit einer Austausch-Wechselwirkung magnetisch gekoppelt sind. Besonders interessant ist der Fall, wo der Grundzustand des einzelnen Ions ein nichtmagnetisches Singlett ist. Dann ist der normale Heisenberg-Ferromagnetismus nämlich nicht möglich. Wenn jedoch Matrixelemente des magnetischen Moments zwischen dem Grundzustand und höheren Niveaus existieren, dann zeigt ein solches Ion im Magnetfeld den bekannten Van-Vleck-Paramagnetismus ([21,22]), der eine Art Verschiebungspolarisation ist: das Feld verzerrt die Elektronenhülle, sodaß ein magnetisches Moment entsteht. Ein Gitter aus solchen Ionen besitzt dann - wegen der Austausch-Wechselwirkung - kollektive magnetische Anregungen ([23-26]). Ein Phasenübergang tritt jedoch nur ein, wenn die Parameter des Systems gewisse kritische Werte überschreiten. Darin ist dieses System den Ferromagneten mit Bandstruktur (z.B. Palladium) ähnlich, während es sich vom Hei-

senberg-Modell in dieser Beziehung krass unterscheidet. Es leuchtet unmittelbar ein, daß solch ein System sehr empfindlich auf Verunreinigungen reagieren wird, wenn seine Parameter gerade nahe den kritischen Werten liegen.

Konkret werden wir ein Gitter aus Ionen mit zwei nichtmagnetischen Niveaus behandeln und darin ein Ion durch ein fremdes ersetzen, das eine andere Niveauaufspaltung, eine andere Kopplung zu den Nachbarn etc besitzen kann. Wir berechnen jeweils die magnetische Suszeptibilität, deren Pole die Anregungsenergien des Systems liefern und beschränken uns stets auf den paramagnetischen Bereich. Wir werden sehen, daß durch die Verunreinigung (falls sie bestimmte Parameterwerte aufweist) neue Anregungen unterhalb des Bandes hinzukommen können. Sie sind das Analogon zu den oben erwähnten lokalen (mechanischen) Gitterschwingungen. Nach dem Sonderfall zweier Verunreinigungen behandeln wir auch den Fall endlicher Konzentration. Hier interessiert uns, wie die Übergangstemperatur durch die Zusätze verschoben wird. Für nichtmagnetische Zusätze oder Fehlstellen, die besonders leicht zu behandeln sind, geben wir explizite Formeln und eine ausführliche Diskussion. Daraus ist zu erkennen, daß sogenannte "schwache Ferromagneten" mit $T_{co}/\delta \ll 1$, wo T_{co} die Übergangstemperatur der reinen Substanz ist, besonders empfindlich auf geringe Zusätze reagieren.

Bei der Berechnung der Suszeptibilität, einer recht komplizierten Funktion, kommen wir natürlich nicht ohne Näherungen aus. Wir verwenden durchweg die Molekularfeld-Näherung (RPA). Dies ist vielleicht keine sehr gute Näherung wenn man noch berücksichtigt, daß wir auch eine kurzreichende Wechselwirkung (nur bis zu den nächsten Nachbarn) verwenden - doch liefert sie einigermaßen übersichtliche Formeln
Seit kurzem ist auch bekannt, daß bei starken lokalen Effekten zusätzliche Schwierigkeiten mit der RPA auftreten können ([27-30]), jedoch lassen wir diese Komplikationen hier außer Betracht.

Die mathematische Methode, die wir in der ganzen Arbeit verwenden, stützt sich auf ein von Abrikosov erfundenes Verfahren. Bekanntlich machen in der Quantenfeldtheorie die Spinoperatoren gewisse Schwierigkeiten, weil sie kompliziertere Vertauschungsrelationen als Bose- oder Fermioperatoren besitzen. In Ferromagneten kann man mit der Holstein-Primakoff-Transformation ([31]) Boseoperatoren einführen, wie das z.B. von Izyumov ([32-34]) bei der Behandlung von Verunreinigungen getan wurde. Dies ist aber eine Näherung, die nur für tiefe Temperaturen gilt. Abrikosovs Methode ([35,36]) besteht darin, die Spinoperatoren exakt auf Fermioperatoren zurückzuführen, wobei auftretende unphysikalische Zustände durch einen Trick eliminiert werden. Dadurch kann man die normalen Formeln und Feynman-Diagramme verwenden, muß allerdings beachten, daß der Satz über die verketteten Graphen (linked cluster theorem) nicht gilt ([35a]). Für unsere Betrachtungen ist dieser Vorbehalt jedoch unwesentlich. Diese Pseudo-Fermion-Technik wurde von Fulde, Hirst und Luther ([7]) zur Beschreibung der seltenen Erden herangezogen, hat aber sonst in der Literatur noch relativ wenig Beachtung gefunden. Unsere Arbeit zeigt unter anderem, wie vorteilhaft sie sein kann.

Bevor wir mit den Rechnungen beginnen, schicken wir ein kurzes Kapitel über seltene Erden und Kristallfelder voraus. Wir werden ferner stets in einem Einheitensystem mit $k_B=\hbar=c=1$ arbeiten und auch das Volumen unseres Systems gleich 1 setzen. Für die Hyperbelfunktionen verwenden wir die kurzen Bezeichnungen sh, ch, th, cth und Vektoren erhalten eine Schlange unter dem betreffenden Buchstaben: $\underset{\sim}{E}$.

Seltene Erden, Kristallfelder

Die Seltenen Erden (SE) bilden eine Gruppe von 15 Elementen, innerhalb der - von Element zu Element - die 4f-Schale aufgefüllt wird. Sie kommen (mit Ausnahme von Eu, Yb) vor allem als dreiwertige Ionen SE^{3+} vor, da dann die äußeren Schalen (5s, 5p) abgeschlossen sind. Die Struktur der 4f-Schale wird durch das Zahlentripel (J, L, S) festgelegt, wo S der Gesamtspin, L der Bahndrehimpuls und J der Gesamtdrehimpuls der 4f-Elektronen sind. Der Grundzustand $(J, L, S)_G$ bestimmt sich nach der Hundschen Regel so, daß L und S die maximal möglichen Werte haben. Die Spin-Bahn-Wechselwirkung (LS-Kopplung) bestimmt die Lage der nächsten angeregten Zustände (J', L_G, S_G). In Tabelle 1 haben wir einige Daten zusammengestellt

	Z	4f-El	J	Magn.Mom.([37]) in μB	1.Ang.Zust.([38]) in cm^{-1}
La	57	0	0	0.0	.
Ce	58	1	5/2	2.4	2200
Pr	59	2	4	3.20	2100
Nd	60	3	9/2	3.27	1900
(Pm)*	61	4	4	2.68	1600
Sm	62	5	5/2	0.71	1000
Eu	63	6(7)	0	0.0	400
Gd	64	7	7/2	7.0	30000
Tb	65	8	6	9.0	2000
Dy	66	9	15/2	10.0	.
Ho	67	10	8	10.0	.
Er	68	11	15/2	9.0	6500
Tm	69	12	6	7.0	.
Yb	70	13(14)	7/2	4.0	10000
Ln	71	14	0	0.0	.

Tabelle 1

*kommt nur in Form von radioaktiven Isotopen vor.

Aus der letzten Spalte sehen wir, daß die angeregten Zustände i.a. um eine Energie der Größenordnung 10^3 °K höher liegen. Die Kristallfelder sind nicht so stark, daß sie diese Zustände in nennenswerter Weise in den Grundzustand mischen könnten. Deshalb können wir im Folgenden die angeregten Zustände der freien Ionen vergessen.

Der Grundzustand der freien Ionen ist (2J+1)-fach entartet. Bringen wir das Ion in einen Kristall, so ist es den elektrischen Feldern seiner Umgebung ausgesetzt und diese Entartung wird teilweise aufgehoben. Mit Hilfe der Gruppentheorie läßt sich entscheiden, in welche Gruppen von Zuständen das Multiplett (J, L, S) sich aufspaltet ([39,40]). Die irreduzible Darstellung D_J der vollen Drehgruppe zerfällt in eine Summe von irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Kristallfeldes. Für kubische Symmetrie gibt Tabelle 2 diese Zerlegung an ([41]).

J	Irreduzible Darstellungen
0	Γ_1
1/2	Γ_6
1	Γ_4
3/2	Γ_8
2	$\Gamma_3 + \Gamma_5$
5/2	$\Gamma_7 + \Gamma_8$
3	$\Gamma_2 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
7/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$
4	$\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$
9/2	$\Gamma_6 + 2\Gamma_8$
5	$\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5$
11/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 2\Gamma_8$
6	$\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + 2\Gamma_5$
13/2	$\Gamma_6 + 2\Gamma_7 + 2\Gamma_8$
7	$\Gamma_2 + \Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$
15/2	$\Gamma_6 + \Gamma_7 + 3\Gamma_8$
8	$\Gamma_1 + 2\Gamma_3 + 2\Gamma_4 + 2\Gamma_5$

Tabelle 2

Dabei sind Γ_1, Γ_2 eindimensionale Darstellungen (d.h. ihnen entspricht ein einziger Zustand, ein Singulett), Γ_3, Γ_6, Γ_7 sind zweidimensional, Γ_4, Γ_5 dreidimensional, Γ_8 vierdimensional.

Um die Energien der so klassifizierten Zustände zu berechnen (Störungsrechnung 1. Ordnung), muß man die explizite Form des Kristallfeldes kennen. Allgemein kann man das zu dem Feld gehörende Potential in der Form

$$V = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} r^l B_{lm} Y_l^m(\vartheta,\varphi)$$

schreiben, wobei Y_l^m Kugelfunktionen sind. Da V unter den Symmetrieoperationen der Kristallfeld-Gruppe unverändert bleibt, kann es sich nur aus Funktionen zusammensetzen, die zu eindimensionalen Darstellungen dieser Gruppe gehören. Da die Kugelfunktionen Y_l^m zu der Darstellung D_l der Drehgruppe gehören, muß man also feststellen, wie sich D_l im Kristallfeld zerlegt und ob es die (hier notwendige) Darstellung enthält. Für kubische Symmetrie zeigt Tab. 2, daß die relevante Darstellung Γ_1 nur für $l=4$, 6, 8, ... auftritt. Da man Matrixelemente mit Wellenfunktionen von 4f-Elektronen berechnen will, genügt $l=4$, $l=6$. Auf diese Weise ergibt es sich, daß man für die Beschreibung eines Kristallfeldes mit kubischer Symmetrie nur zwei Parameter B_4, B_6 benötigt. Die Lage der Energieniveaus in Abhängigkeit von diesen Parametern wurde für alle seltenen Erden von Lea, Leask und Wolf ([42]) berechnet. Experimentell kann man sie zB. mit magnetischer Resonanz oder inelastischer Neutronenstreuung bestimmen und findet Niveauabstände der Größenordnung 1-100 $^{\circ}$K. Bei einer ungeraden Anzahl von (4f) Elektronen, d.h. bei halbzahligem Drehimpuls J, muß man noch die sog. Kramers-Entartung berücksichtigen. Die Invarianz des Hamilton-Operators gegen Zeitumkehr hat dann zur Folge, daß alle Zustände mindestens zweifach entartet sind. Es gibt dann keine Singuletts und falls die Gruppentheorie zunächst etwa zwei Singuletts liefern sollte, dann müssen sie die selbe Energie haben.

Die magnetischen Eigenschaften der Kristallfeld-Zustände lassen sich ebenfalls mit der Gruppentheorie diskutieren. So folgt aus der Zerlegung von Produktdarstellungen

$$\Gamma_i \times \Gamma_j \times \Gamma_k = \sum_n \Gamma_n$$

welche Matrixelemente welcher Operatoren überhaupt ungleich Null sein können. Wir wollen jedoch keine allgemeinen Regeln aufstellen, sondern zwei Beispiele zu den geschilderten Verhältnissen angeben ([7]).

(a) J=6 (Tb^{3+}, Tm^{3+}), hexagonale Symmetrie D_6.

Die 2J+1=13 Niveaus spalten auf in 4 Dubletts und 5 Singuletts. Davon sind die Zustände

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|{+3}\rangle + |{-3}\rangle \right)$$

$$|\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|{+3}\rangle - |{-3}\rangle \right)$$

besonders interessant; sie sind für sich unmagnetisch ($\langle\alpha|\vec{\mu}|\alpha\rangle = \langle\beta|\vec{\mu}|\beta\rangle = 0$, wo $\vec{\mu}$ der Operator des magnetischen Momentes), jedoch ist $\langle\alpha|\vec{\mu}|\beta\rangle \neq 0$. Dies ist genau der Fall, wo der Van-Vleck-Paramagnetismus auftritt. Falls die übrigen Niveaus alle höher liegen und man ihre Wirkung vernachlässigen kann, so läßt sich das SE-Ion in diesem Fall durch ein Zwei-Niveau-Modell beschreiben.

(b) J=4 (Pr^{3+}), kubische Symmetrie O.

Die 2J+1=9 Zustände spalten gemäß Tab. 2 in ein Singulett, ein Dublett und zwei Tripletts auf. Die Diagramme von Lea, Leask und Wolf zeigen, daß für weite Parameterbereiche das Singulett Γ_1 den tiefsten Zustand darstellt, während darüber ein Triplett Γ_4 (bzw. Γ_5) liegt. Γ_1 ist unmagnetisch, besitzt aber Matrixelemente des magnetischen Moments (bzw. des Drehimpulses) mit Γ_4. Solange

man Prozesse innerhalb Γ_4 vernachlässigen kann, haben wir hier also dieselbe Situation wie unter (a).

Damit haben wir zwei physikalische Situationen genannt, in denen ein Zwei-Niveau-Modell für die seltenen Erden verwendet werden kann. Obwohl wir alle Rechnungen im Prinzip für beliebig viele Niveaus ausführen können, werden wir auf dieses Modell öfter zurückgreifen. Einmal, weil im Fall zweier Niveaus alle Formeln einfacher werden, zum anderen, weil dann Effekte, die durch entartete Niveaus entstehen, von vornherein ausgeschlossen sind.

Teil I. Transporteigenschaften von Metallen mit seltenen Erden als Verunreinigung

Wir wählen folgendes Modell für unser Metall: Ein Gas nicht miteinander wechselwirkender Elektronen, das in sich - statistisch verteilt und im Raum fixiert - eine Anzahl Verunreinigungen enthält. Die Elektronen sollen sich in einem Energieband $-D \leq \varepsilon \leq D$ bewegen, wo D die Größenordnung der Fermienergie hat, und die Zustandsdichte $N(\varepsilon)$ über die Breite des Bandes im wesentlichen konstant ist: $N(\varepsilon) \equiv N(0)$. Die Verunreinigungen haben eine Reihe von Zuständen $|i\rangle$ mit Energien δ_i. Die Elektronen können von den Verunreinigungen elastisch oder inelastisch gestreut werden, die zugehörigen Matrixelemente M_{ij} wählen wir unabhängig vom Impulsübertrag (δ-förmige Wechselwirkung im Ortsraum). Gegebenenfalls beschränken wir uns auf den Fall zweier nicht entarteter, nicht magnetischer Zustände, womit Kondo-Effekt durch elastische Streuprozesse ausgeschlossen ist. Wir denken uns dann die inelastische Streuung durch die Austauschwechselwirkung zwischen Verunreinigung und Elektronen entstanden, obwohl auch z.B. asphärische Coulombstreuung zu solchen Prozessen führen kann ([7]).

Zur Störungsrechnung ist dies zu bemerken: Nach Keiters Überlegungen hat man die im Folgenden betrachteten Selbstenergien noch durch einen Faktor (1+G) zu dividieren, wobei sich G als Summe von geschlossenen Diagrammen ergibt ([35a]). Dieser Faktor hängt sowohl von der Konzentration der Verunreinigungen als auch (schwach) von der Temperatur ab. Er läßt sich formal als Potenzreihe in den Wechselwirkungskonstanten M_{ij} auffassen und würde somit Korrekturen höherer Ordnung liefern. Aus diesem Grunde lassen wir ihn bei unseren Rechnungen weg.

1. Selbstenergie zweiter Ordnung der Elektronen

Das Verhalten eines einzelnen herausgegriffenen Elektrons mit Impuls k wird durch die Greensche Funktion

$$G(k,\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \xi(k) - \Sigma(k,\omega_n)} \qquad (\text{ I,1 })$$

beschrieben. Hier ist $\xi(k)$ die Energie (bezogen auf das chemische Potential), $\omega_n = (2n+1)\pi T$ die diskrete Frequenzvariable und Σ die sog. irreduzible Selbstenergie. Bezüglich aller Einzelheiten verweisen wir auf ([43]), Analog gehört zu den Verunreinigungen in Abrikosovs Formalismus eine Funktion

$$\mathcal{F}(i,\omega_n) = \frac{1}{i\omega_n - \delta_i - \lambda - S(i,\lambda)} \qquad (\text{ I,2 })$$

wo λ ein chemisches Potential und S wiederum eine Selbstenergie ist.

Nach Mittelung über die Orte der Verunreinigungen erhalten wir für die Selbstenergie Σ das in Fig.1 gezeigte Diagramm ([7])

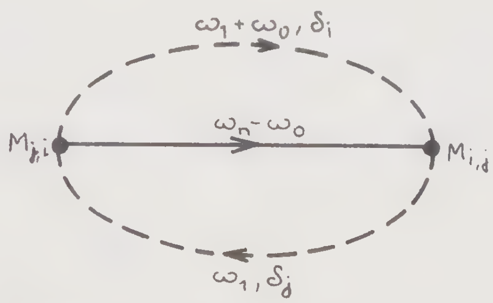


Fig. 1

worin die gestrichelten Linien Verunreinigungs (F-) Funktionen und die ausgezogene Linie die Elektronenfunktion (G) symbolisieren. In Formeln:

$$\Sigma^{(2)}(\omega_n) = - \lim_{\lambda\to\infty} \sum_{i,j} \sum_{p} \sum_{\omega_0,\omega_1} T^2 \cdot \frac{e^{\lambda/T}}{C} \cdot n \times$$

$$\times M_{ij} M_{ji} \cdot G(p,\omega_n-\omega_0) \cdot \mathcal{F}(j,\omega_1) \cdot \mathcal{F}(i,\omega_1+\omega_0) \qquad (\text{ I,3 })$$

Hier bedeutet n die Konzentration der Verunreinigungen und ferner ist

$$C = \sum_j e^{-\delta_j/T} \quad , \quad \omega_o = 2m\pi T \quad , \quad \omega_1 = (2k+1)\pi T$$

Die Ausführung der Frequenzsummen liefert (wenn man für G, F die Funktionen Nullter Ordnung verwendet)

$$\Sigma^{(2)}(\omega_n) = \sum_{i,j,k} n \cdot |M_{ij}|^2 \cdot \frac{1}{2}(n_j - n_i) \cdot \left(cth \frac{\delta_i - \delta_j}{2T} + th \frac{\xi_p}{2T} \right) \cdot \frac{1}{i\omega_n - \xi_p - \delta_{ij}} \qquad (I,4)$$

Durch analytische Fortsetzung $i\omega_n \rightarrow \omega + i0^+$ erhält man die retardierte Größe

$$Re\,\Sigma_R^{(2)}(\omega) = -\frac{1}{2} n N(0) \sum_{ij} |M_{ij}|^2 \left\{ (n_i + n_j) g(\omega - \delta_{ij}) + (n_j - n_i) h(\omega - \delta_{ij}) \right\} \qquad (I,5a)$$

$$Im\,\Sigma_R^{(2)}(\omega) = -\frac{1}{2} n \pi N(0) \sum_{ij} |M_{ij}|^2 \left\{ (n_i + n_j) + (n_j - n_i)\, th \frac{\omega - \delta_{ij}}{2T} \right\} \qquad (I,5b)$$

mit

$$n_i = e^{-\delta_i/T}/C \quad , \quad \delta_{ij} = \delta_i - \delta_j$$

und den Funktionen

$$g(x) = P \int_{-D}^{+D} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon - x} \qquad (I,6a)$$

$$h(x) = P \int_{-D}^{+D} d\varepsilon \frac{th \frac{\varepsilon}{2T}}{\varepsilon - x} \qquad (I,6b)$$

die entstehen, wenn man die p-Summation in eine Integration $\int d\varepsilon\, N(\varepsilon)$ verwandelt. Wir notieren, daß $Re\,\Sigma$ ungerade und $Im\,\Sigma$ gerade in ω ist.

Betrachten wir besonders $Im\,\Sigma_R$ für den Fall zweier Niveaus. Wir setzen

$$M_{11} = M_{22} = M_e \quad , \quad M_{12} = M_{21} = M_i \quad , \quad \delta_2 - \delta_1 = \delta$$

und erhalten

$$\mathrm{Im}\,\Sigma_R^{(2)}(\omega) = -\pi n N(0)\left\{M_e^2 + M_i^2\left[1-\frac{1}{2}\,\mathrm{th}\frac{\delta}{2T}\left(\mathrm{th}\frac{\omega+\delta}{2T} - \mathrm{th}\frac{\omega-\delta}{2T}\right)\right]\right\} \qquad (\text{ I,7 })$$

Die Größe $-2\ \mathrm{Im}\,\Sigma$ spielt die Rolle einer reziproken Lebensdauer für die Elektronenzustände. Zeichnen wir Glg.(I,7) schematisch auf

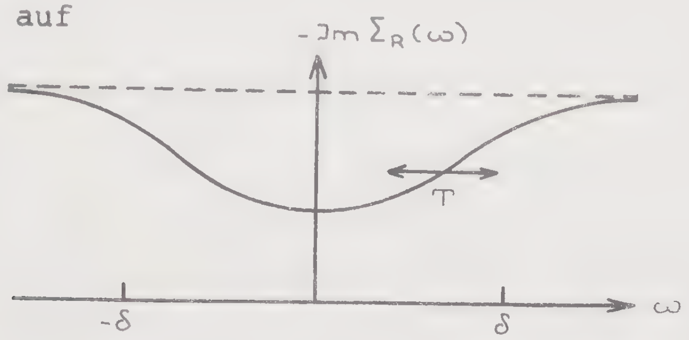


Fig. 2

so sehen wir, daß die Lebensdauer absinkt, wenn die Elektronenenergie ω in die Größenordnung δ kommt: hier setzen die inelastischen Prozesse ein. Die Mulde in Fig.2 ist umso ausgeprägter, je verschiedener die Besetzungszahlen n_1, n_2 der beiden Verunreinigungs-Niveaus sind, d.h. je tiefer die Temperatur ist.

Diese Eigenschaften der Elektronenzustände werden sich auf makroskopische Größen auswirken. Daher wenden wir uns in den nächsten Kapiteln der Transporttheorie zu.

2. Transportgleichung

Wir denken uns ein räumlich und zeitlich wechselndes elektrisches Feld im System wirkend und fragen, welchen elektrischen Strom es hervorruft. Für kleine Feldstärken gilt die lineare Beziehung

$$\langle j_\alpha(q,\varepsilon)\rangle = \sigma_{\alpha\beta}(q,\varepsilon)\cdot E_\beta(q,\varepsilon) \qquad (I,8)$$

Hier bedeutet $\langle\ \rangle$ den thermischen Erwartungswert, $\underset{\sim}{E}(q,\varepsilon)$ usw. sind die Fourierkomponenten der entsprechenden raumzeitlichen Größen, α,β sind kartesische Komponenten und $\sigma_{\alpha\beta}$ ist der allgemeine dynamische Leitfähigkeits-Tensor. Arbeitet man mit dem zu $\underset{\sim}{E}$ gehörenden Vektorpotential

$$A_\alpha(q,\varepsilon) = E_\alpha(q,\varepsilon)/i\varepsilon \qquad (I,9)$$

dann schreibt sich Glg.(I,8)

$$\langle j_\alpha(q,\varepsilon)\rangle = -Q_{\alpha\beta}(q,\varepsilon)A_\beta(q,\varepsilon) = -\frac{Q_{\alpha\beta}(q,\varepsilon)}{-i\varepsilon}E_\beta(q,\varepsilon) \qquad (I,10)$$

Für die Größe Q liefert die lineare Antworttheorie ([43-45]) die Formel

$$\begin{aligned} Q^{ret}_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{r}t,\underset{\sim}{r}'t') &= \frac{Ne^2}{m}\delta_{\alpha\beta} - i\langle[j_\alpha(\underset{\sim}{r}t),j_\beta(\underset{\sim}{r}'t')]\rangle\,\theta(t-t') \\ &= \frac{Ne^2}{m}\delta_{\alpha\beta} + P^{ret}_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{r}t,\underset{\sim}{r}'t') \end{aligned} \qquad (I,11)$$

wo N die Gesamtzahl der Elektronen im System ist und [,] wie üblich der Kommutator. Zwischen der retardierenden Funktion P^{ret} und der Funktion P, definiert als

$$P_{\alpha\beta}(\underset{\sim}{r}\tau,\underset{\sim}{r}'\tau') = -\langle T(j_\alpha(\underset{\sim}{r}\tau)\,j_\beta(\underset{\sim}{r}'\tau'))\rangle \qquad (I,12)$$

wo T der Zeitordnungsoperator und τ($0<\tau<\frac{1}{T}$) die "imaginäre Zeit" sind, gilt die bekannte Beziehung ([36])

$$P^{ret}_{\alpha\beta}(q,\varepsilon) = P_{\alpha\beta}(q,i\varepsilon_0\rightarrow\varepsilon+i\delta) \qquad (I,13)$$

D.h. man hat die diskreten Frequenzen $i\,\varepsilon_0 = 2m\pi Ti$, für die

P nur definiert ist, auf die reelle Achse hin fortzusetzen ($\varepsilon_o > 0$). Die Größe P kann nun mit Diagramm-Methoden berechnet werden. Als Zweiteilchen-Funktion hat sie schematisch die Gestalt

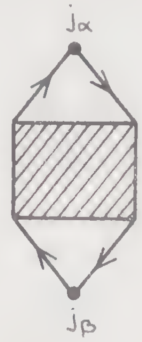
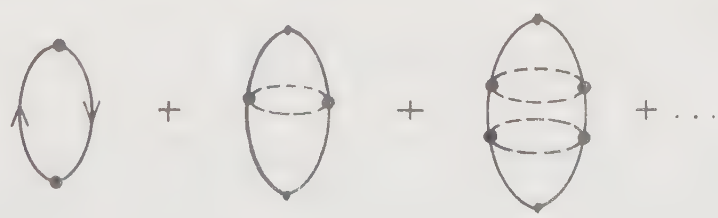


Fig. 3

worin das schraffierte Quadrat alle möglichen Diagramme mit 4 Endpunkten symbolisiert. Dies zu berechnen, ist im allgemeinen nicht möglich. Man kann jedoch für den Fall $q \ll k_F$, $\varepsilon \ll \varepsilon_F$ (k_F:Fermiimpuls, ε_F:Fermienergie) das Problem vereinfachen und auf eine Integralgleichung zurückführen, die nichts anderes ist als die bekannte linearisierte Boltzmann-Gleichung. Auf diese Weise läßt sich die meist nur plausibel gemachte Boltzmann-Gleichung aus der linearen Antworttheorie ableiten. Dies wurde zuerst von Nozières und Luttinger ([46-48]) getan, um Landaus Theorie der Fermiflüssigkeit mikroskopisch zu rechtfertigen. Später wurden die Überlegungen auf Fermisysteme mit Verunreinigungen verallgemeinert ([49,50]) und Holstein ([51]) behandelte in einer langen Arbeit das Elektron-Phonon-Problem. Da unser Fall mit dem Fall optischer Phononen Ähnlichkeit hat, werden wir uns etwas an Holsteins Überlegungen halten.

Von den möglichen Diagrammen für die Größe P greifen wir nur die folgenden Leitern heraus:

$P \cong$  $+ \ldots$ Fig. 4

Hier bedeuten die ausgezogenen Linien volle Elektronenfunktionen, d.h. sie enthalten Selbstenergien. Es ist nun entscheidend für eine korrekte Transporttheorie, daß diese Selbstenergien den Vertexdiagrammen genau korrespondieren ([52,53]). In unserem Fall bedeutet das eine Selbstenergie



Fig. 5

d.h. genau die unter (1.) betrachtete. Wenn man nämlich in die G-Linie von Fig.5 einen Stromoperator einsetzt und das ganze Diagramm entsprechend schließt, dann erhält man aus Fig.5 die Diagramme von Fig.4. Wir schreiben daher P in der Form

$$P_{\alpha\beta}(q,\varepsilon_0) = 2e^2 \sum_k T \sum_{\omega_n} \Lambda_\alpha(k\omega_n, q\varepsilon_0)\, G(k+\tfrac{q}{2},\omega_n+\varepsilon_0)\, G(k-\tfrac{q}{2},\omega_n)\cdot\frac{k_\beta}{m} \qquad (\text{I},14)$$

wobei wir die Elektronenladung $(-e)^2$ und einen Faktor 2 vom Spin herausgezogen haben, und diskutieren die Vertexfunktion Λ, welche gemäß Fig.6 durch die Gleichung

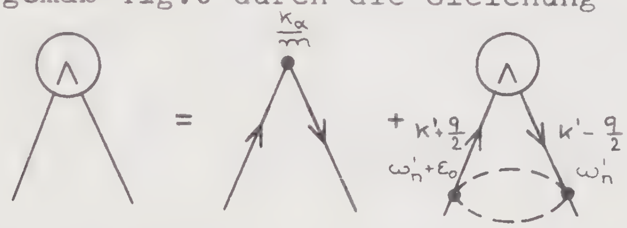


Fig. 6

bestimmt ist. In Formeln

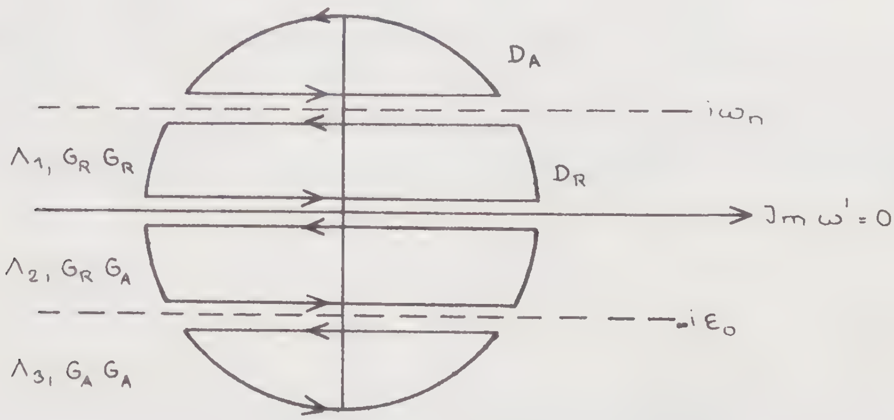
$$\Lambda_\alpha(k\omega_n, q\varepsilon_0) = \frac{k_\alpha}{m} - T^2 \sum_{k',\omega_n'} \sum_{i,j,\omega_1} n \lim_{\lambda\to\infty} \frac{e^{\lambda/T}}{c} M_{ij}^2 \cdot$$
$$\cdot \Lambda_\alpha(k'\omega_n', q\varepsilon_0)\cdot G(k'+\tfrac{q}{2},\omega_n'+\varepsilon_0)\, G(k'-\tfrac{q}{2},\omega_n')\, F(i,\omega_1)\, F(j,\omega_1+\omega_n-\omega_n') \qquad (\text{I}.15)$$

Die Frequenzsummation über das Paar von F-Funktionen ergibt

$$\lim_{\lambda\to\infty} \frac{e^{\lambda/T}}{c} T \sum_{\omega_1} F(i,\omega_1) F(j,\omega_1+\omega_n-\omega_n') = \frac{\operatorname{th}\frac{\delta_{ij}}{2T}}{i(\omega_n-\omega_n')-\delta_{ij}}$$
$$= \operatorname{th}\frac{\delta_{ij}}{2T}\, D(ij,\omega_n-\omega_n') \qquad (\text{I}.16)$$

wobei wir die Greensche Funktion mit D bezeichnet haben, in Analogie zum Phonon-Problem, denn $\omega_n - \omega_n'$ ist eine gerade Frequenz.

Wir führen nun die ω_n'-Summation aus, wobei wir die Analytizitätsbereiche der vorkommenden Funktionen in der komplexen ω'-Ebene beachten müssen. Das führt zu folgendem Schema



für die Konturintegration. Auf diese Weise erhalten wir z.B.

$$\Lambda_2^\alpha(k\omega, q\varepsilon) = \frac{k_\alpha}{m} - \sum_{ij} \sum_{\underset{\sim}{k'}} M_{ij}^2 \, th \frac{\delta_{ij}}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{4\pi i} \cdot$$

$$\Big\{ \Lambda_1^\alpha(k'\omega', q\varepsilon) \, G_R(\omega'+\varepsilon) \, G_R(\omega') \, D_A(\omega-\omega') \, th \frac{\omega'}{2T}$$

$$+ \Lambda_2^\alpha \cdot G_R \cdot G_A \cdot \Big[th \frac{\omega'+\varepsilon}{2T} D_R(\omega-\omega') - th \frac{\omega'}{2T} D_A(\omega-\omega') + cth \frac{\omega'-\omega}{2T} (D_A - D_R) \Big]$$

$$- \Lambda_3^\alpha \cdot G_A \cdot G_A \cdot th \frac{\omega'+\varepsilon}{2T} \cdot D_R(\omega-\omega') \Big\}$$

(I.17)

und analoge Gleichungen für Λ_1, Λ_3.

Ein wesentlicher Schritt besteht nun darin, in der Glg. (I.17) für Λ_2 die Teile mit Λ_1 und Λ_3 wegzulassen und die Gleichungen für Λ_1, Λ_3 selbst auf

$$\Lambda_1^\alpha = \Lambda_3^\alpha \equiv \frac{k_\alpha}{m} \qquad \text{(I.18)}$$

zu vereinfachen. Die Berechtigung für dieses Vorgehen wird in Holsteins Arbeit diskutiert. Anschaulich gesprochen greift man von den Leiterprozessen (welche die fortlaufende Streuung eines Teilchen-Loch-Paares beschreiben) damit die "sin-

gulärsten" heraus. Wir erhalten dann nämlich

$$\Lambda_2^\alpha(k\omega, q\varepsilon) = \frac{k_\alpha}{m} - \sum_{ij,k'} M_{ij}^2 \, th \frac{\delta_{ij}}{2T} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega'}{4\pi i} \Lambda_2^\alpha(k'\omega', q\varepsilon) G_R(\omega'+\varepsilon) G_A(\omega') \cdot$$

$$\cdot \left\{ Re D_R(\omega-\omega')\left(th\frac{\omega'+\varepsilon}{2T} - th\frac{\omega'}{2T}\right) - i Jm D_R(\omega-\omega')\left(2cth\frac{\omega'-\omega}{2T} - th\frac{\omega'+\varepsilon}{2T} - th\frac{\omega'}{2T}\right)\right\} \qquad (\text{ I.19 })$$

und das Produkt $G_R G_A$ hat - im Unterschied zu den anderen Kombinationen $G_R G_R$, $G_A G_A$ - besondere Eigenschaften. Wir können es in der Form

$$G_R(k+\tfrac{q}{2}, \omega+\varepsilon) G_A(k-\tfrac{q}{2}, \omega) =$$

$$\left(G_R(k+\tfrac{q}{2}, \omega+\varepsilon) - G_A(k-\tfrac{q}{2}, \omega)\right) \frac{-1}{\varepsilon - q v_F x - (Re\Sigma_R(\omega+\varepsilon) - Re\Sigma_R(\omega)) - i(Jm\Sigma_R(\omega+\varepsilon) + Jm\Sigma_R(\omega))} \qquad (\text{ I.20 })$$

schreiben, wobei wir schon $q \ll k_F$, $k \cong k_F$ verwendet haben. Letzteres ist erlaubt, weil wir nur Werte $\omega \lesssim \varepsilon \ll \varepsilon_F$ brauchen, sodaß die Pole der Funktionen (von denen die wesentlichen Beiträge kommen) bei $k \cong k_F$ liegen. Im Hinblick auf eine k-Integration mit langsam veränderlichen Größen kann man die erste Klammer in Glg.(I.20) als δ-Funktion schreiben und erhält

$$G_R \cdot G_A \cong \frac{2\pi i \, \delta(\omega - \xi_k)}{\varepsilon - q \cdot v_k - (Re\Sigma_R(\omega+\varepsilon) - Re\Sigma_R(\omega)) - i(Jm\Sigma_R(\omega+\varepsilon) + Jm\Sigma_R(\omega))} \qquad (\text{ I.21 })$$

Definieren wir die Größe

$$\phi(k\omega, q\varepsilon) = \frac{-ieE_\beta \cdot \Lambda_2^\beta(k\omega, q\varepsilon)}{\varepsilon - \ldots\ldots\ldots\ldots} \qquad (\text{ I.22 })$$

dann liefert uns Glg.(I.19) die Beziehung

$$(\varepsilon - q \cdot v_k)\phi(k\omega, q\varepsilon) = ie \, v_k \cdot E + i \sum_{ij,k'} M_{ij}^2 \, th\frac{\delta_{ij}}{2T} \int \frac{d\omega'}{2} \delta(\omega' - \xi') \cdot$$

$$\cdot \, \phi(k'\omega', q\varepsilon) \cdot Jm D_R(ij, \omega-\omega')\left(2cth\frac{\omega'-\omega}{2T} - th\frac{\omega'+\varepsilon}{2T} - th\frac{\omega'}{2T}\right)$$

$$+ i(Jm\Sigma_R(\omega+\varepsilon) + Jm\Sigma_R(\omega)) \cdot \phi(k\omega, q\varepsilon)$$

$$(\text{ I.23 })$$

wobei wir zur Vereinfachung die Realteile ReD_R, $Re\,\Sigma_R$ wegge-

lassen haben. Gehen wir zunächst zum Ausdruck für den Strom zurück: Mit Glg.(I.22) und (I.18) erhalten wir

$$\langle j_\alpha(q,\varepsilon)\rangle = \left\{ \frac{Ne^2}{m}\delta_{\alpha\beta} + P^{ret}_{\alpha\beta}(q,\varepsilon)\right\} \frac{E_\beta}{i\varepsilon}$$

$$= \left\{ \frac{Ne^2}{m}\delta_{\alpha\beta} + 2e^2 \sum_{\underset{\sim}{k}} \frac{k_\alpha k_\beta}{m^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{4\pi i}\left(th\frac{\omega}{2T} G_R(\omega+\varepsilon)G_R(\omega) - th\frac{\omega+\varepsilon}{2T} G_A(\omega+\varepsilon)G_A(\omega)\right)\right\} \frac{E_\beta}{i\varepsilon}$$

$$- e\sum_{\underset{\sim}{k}} \frac{k_\alpha}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \delta(\omega-\xi_k)\left(th\frac{\omega+\varepsilon}{2T} - th\frac{\omega}{2T}\right)\phi(k\omega, q\varepsilon) \qquad (\text{I.24})$$

Es läßt sich, falls man Funktionen nullter Ordnung verwendet, direkt zeigen, daß die geschweifte Klammer wie ε^2 gegen Null geht. Die Λ_1- und Λ_3-Teile kompensieren somit den Term Ne /m. Diese Kompensation ist wichtig, da sonst für $\varepsilon \to 0$ der Strom unendlich würde. Wir nehmen sie auch für den allgemeinen Fall an, und lassen die Klammer auch für kleine, aber endliche ε-Werte weg. Dann bleibt nur der letzte Term von Glg.(I.24). Setzen wir noch $\varepsilon \ll T$ voraus, was zu

$$\left(th\frac{\omega+\varepsilon}{2T} - th\frac{\omega}{2T}\right) \cong -\frac{\partial f(\omega)}{\partial\omega} \qquad (\text{I.25})$$

mit f der Fermifunktion führt, so erhalten wir

$$\langle j_\alpha(q,\varepsilon)\rangle = (-e)\sum_{\underset{\sim}{k}} \frac{k_\alpha}{m}\left(-\frac{\partial f}{\partial\xi}\right)\phi(k;q\varepsilon) \qquad (\text{I.26})$$

mit $\Phi(k;\, q\varepsilon) \equiv \Phi(k\,\xi,\, q\varepsilon)$, $\xi = \xi(k)$. Glg.(I.26) ist aber nichts anderes als die Darstellung des Stromes als ein Integral über eine Verteilungsfunktion

$$\delta f(k;q\varepsilon) = -\frac{\partial f}{\partial\xi}\cdot\Phi \qquad (\text{I.27})$$

Somit haben wir die Größe ϕ als Verteilungsfunktion identifiziert (Glg.(I.27) entspricht dem üblichen Ansatz für δf ([54])). Wir brauchen jetzt nur noch Glg.(I.23) etwas umzuformen. Setzen wir den Ausdruck

$$\mathrm{Im}\,\Sigma_R(\omega) = \sum_{ij}\sum_{\underset{\sim}{k'}} M_{ij}^2\, th\frac{\delta_{ij}}{2T} \int \frac{d\omega'}{2}\delta(\omega'-\xi')\, \mathrm{Im}\,\mathcal{D}_R(ij,\omega-\omega')\cdot$$

$$\cdot\left(cth\frac{\omega-\omega'}{2T} + th\frac{\omega'}{2T}\right) \qquad (\text{I.28})$$

ein und verwenden

$$\delta(\omega'+\varepsilon-\xi') \cong \delta(\omega'-\xi') \; ; \; \operatorname{Im} \mathcal{D}_R(ij,\xi-\xi') \cong -\pi\,\delta(\xi-\xi'-\delta_{ij})$$

dann ergibt sich

$$\begin{aligned} (\varepsilon - \underset{\sim}{q}\cdot \underset{\sim}{v}_k)\,\phi(k,q\varepsilon) &= ie\,\underset{\sim}{v}_k\cdot \underset{\sim}{E} + i\sum_{i,j,\underset{\sim}{k}'} \pi\cdot M_{ij}^2 \cdot \delta(\xi-\xi'-\delta_{ij})\cdot \\ &\left[1+\tfrac{1}{2}\,\mathrm{th}\,\tfrac{\delta_{ij}}{2T}\left(\mathrm{th}\,\tfrac{\xi'+\varepsilon}{2T}+\mathrm{th}\,\tfrac{\xi'}{2T}\right)\right]\cdot\left[\phi(k',q\varepsilon)-\phi(k,q\varepsilon)\right] \end{aligned} \qquad (\text{ I.29 })$$

Dies ist die linearisierte Boltzmann-Gleichung für unser Problem. Aus der Herleitung sehen wir, daß der Term $\Phi(k')$ im Stoßintegral von der Vertexfunktion herkommt, während der zweite Term $\Phi(k)$ aus den Selbstenergien entsteht. Daraus erklärt sich nun, warum eine konsistente Wahl von Vertex und Selbstenergie so wichtig ist: Summieren wir Glg.(I.29) nach Multiplikation mit $(-\frac{\partial f}{\partial \xi})$ über k, so folgt die Kontinuitätsgleichung

$$\sum_{\underset{\sim}{k}} (\varepsilon - \underset{\sim}{q}\cdot\underset{\sim}{v}_k)\,\delta f(k,q\varepsilon) = 0 \qquad (\text{ I.30 })$$

nur, wenn das Stoßintegral bei dieser Summation verschwindet. Es verschwindet aber nur, wenn Σ und Λ zueinander passen. Wenn man z.B. Vertexkorrekturen ganz wegläßt, dann verletzt man auf diese Weise die Erhaltungssätze.

3. Elektrische (Gleichstrom-) Leitfähigkeit

Wir wollen jetzt für den Fall $q = \varepsilon = 0$ die elektrische Leitfähigkeit σ berechnen. Dazu brauchen wir nicht die ganze Boltzmann-Gleichung, da in unserem Fall konstanter Matrixelemente M_{ij} alle Vertexkorrekturen aus Symmetriegründen verschwinden, wenn q=0 ist:

$$\Lambda_1^\alpha = \Lambda_2^\alpha = \Lambda_3^\alpha = \frac{k_\alpha}{m} \qquad (I.31)$$

Wir erhalten aus (I.24), (I.22) und (I.31) die Beziehung

$$\sigma_{\alpha\beta}(T) = \frac{e^2}{m^2}\sum_{\underset{\sim}{k}} k_\alpha k_\beta \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left(-\frac{\partial f}{\partial \omega}\right)\delta(\omega-\xi)\frac{-1}{2\,\mathrm{Im}\,\Sigma_R(\omega)}$$

$$= \delta_{\alpha\beta}\frac{Ne^2}{m}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\left(-\frac{\partial f}{\partial\omega}\right)\tau(\omega) \qquad (I.32)$$

mit $N = p_F^3/3\pi^2$

Hier setzen wir nun Glg.(I.7) ein, wobei wir noch die Abkürzungen

$$\frac{1}{\tau_0} = 2\pi n\cdot N(0)\cdot M_e^2 \qquad (I.33)$$

$$\gamma = M_i/M_e$$

einführen. Damit schreibt sich

$$\tau(\omega) = \tau_0\left\{1+\gamma^2\left[1-\frac{1}{2}\,\mathrm{th}\frac{\delta}{2T}\left(\mathrm{th}\frac{\omega+\delta}{2T}-\mathrm{th}\frac{\omega-\delta}{2T}\right)\right]\right\}^{-1} \qquad (I.34)$$

Falls $\gamma^2 \ll 1$, falls also die inelastische Streuung schwach gegen die elastische ist, kann man (I.34) entwickeln und erhält

$$\sigma(T) = \frac{Ne^2\tau_0}{m}\left\{1-\gamma^2+\frac{1}{2}\gamma^2\,\mathrm{th}\frac{\delta}{2T}\int_{-\infty}^{+\infty}d\omega\left(-\frac{\partial f}{\partial\omega}\right)\left(\mathrm{th}\frac{\omega+\delta}{2T}-\mathrm{th}\frac{\omega-\delta}{2T}\right)\right\}$$

$$(I.35)$$

Einige Umformungen führen auf das Integral ([55])

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\,\frac{1}{\mathrm{ch}x+a} = \frac{2}{\sqrt{a^2-1}}\log\left(a+\sqrt{a^2-1}\right) \qquad (I.36)$$

womit das Problem gelöst ist. Wir erhalten

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left\{ 1 - \gamma^2 \frac{(\delta/T)}{sh(\delta/T)} \right\} , \quad \sigma_0 = \frac{Ne^2\tau_0}{m} \quad ; \quad \gamma^2 \ll 1 \qquad (I.37)$$

Der zweite Term in der Klammer stimmt (bis auf einen Faktor 2) mit einer Formel von Ziman ([56]) überein. Aus (I.37) sehen wir, daß $\sigma = \sigma_0$ für $T \ll \delta$ und $\sigma = \sigma_0(1-\gamma^2) < \sigma_0$ für $T \gg \delta$, wie wir es erwartet haben: die inelastischen Prozesse drücken σ herab.

Wir können übrigens die Voraussetzung $\gamma^2 \ll 1$ fallenlassen. Im allgemeinen Fall schreibt sich σ:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1+\gamma^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{1}{chx+1} \, \frac{chx+A}{chx+B} \qquad (I.38)$$

mit $A = ch\,\delta/T \;,\; B = ch\,\delta/T - \frac{\gamma^2}{1+\gamma^2} sh\,\delta/T \cdot th\,\delta/2T$

und führt auf das gleiche Integral (I.36). Das Ergebnis ist dann

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \left\{ 1 - \frac{\gamma^2}{2sh\frac{\delta}{2T}\sqrt{ch^2\frac{\delta}{2T}+\gamma^2}} \log\left(\frac{\gamma^2 + ch\frac{\delta}{T} + 2sh\frac{\delta}{2T}\sqrt{ch^2\frac{\delta}{2T}+\gamma^2}}{1+\gamma^2} \right) \right\} \qquad (I.39)$$

was allerdings recht unübersichtlich ist. Aus (I.39) können wir auch den Fall rein inelastischer Streuung bekommen, indem wir $\gamma \to \infty$ gehen lassen.

$$\sigma(T) = \sigma_i \left\{ 1 + \frac{2}{3} sh^2 \frac{\delta}{2T} \right\} \qquad (I.40)$$

$$\sigma_i = \frac{Ne^2\tau_i}{m} \quad , \quad \frac{1}{\tau_i} = 2\pi n N(0) M_i^2$$

Dies divergiert natürlich bei $T \to 0$:

$$\sigma(T) \cong \sigma_i \cdot \frac{1}{6} \cdot e^{\delta/T} \to \infty$$

und liefert für $T \gg \delta$ den konstanten Wert $\sigma(T) \equiv \sigma_i$. Schließlich erwähnen wir, daß auch $\sigma(\varepsilon, T)$ für den Fall $\gamma^2 \ll 1$ geschlossen integriert werden kann. Man hat dann von der Formel

$$\sigma(\varepsilon,T) = \frac{Ne^2}{m} \frac{i}{2\varepsilon} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left(th\frac{\omega+\varepsilon/2}{2T} - th\frac{\omega-\varepsilon/2}{2T} \right) \frac{1}{\varepsilon - i\, Im\Sigma_R(\omega+\varepsilon/2) - i\, Im\Sigma_R(\omega-\varepsilon/2)} \qquad (I.41)$$

auszugehen. Wir wollen die komplizierte Formel hier aber nicht angeben. Wir diskutieren die abgeleiteten Ausdrücke in Abschnitt (5.) noch genauer und wenden uns zunächst der Wärmeleitung zu.

4. Wärmeleitfähigkeit

Die thermische Leitfähigkeit $\varkappa$ ist durch die Beziehung

$$\dot{j}_E = -\varkappa(T)\cdot \nabla T \qquad (I.42)$$

definiert, wobei j_E die Dichte des Wärmestroms und ∇T der Temperaturgradient sind. Da die Größe "Temperatur" einen anderen Charakter besitzt als Variable wie das elektrische Feld, kann man die lineare Antworttheorie zunächst nicht anwenden. Luttinger ([57]) löste das Problem, indem er ein fiktives Feld einführte, das an der Energiedichte des Systems angreift und somit formal analog wie etwa ein elektrisches Feld wirkt. Auf diese Weise gelangte er zu dem Ausdruck

$$\varkappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{T}\lim_{\varepsilon\to 0} \operatorname{Im}\left\{\frac{i\langle[j_{E\alpha}, j_{E\beta}]\rangle_{0,\varepsilon}}{\varepsilon}\right\} \qquad (I.43)$$

worin $\langle[\,,\,]\rangle_{q\varepsilon}$ die Fourierkomponenten des retardierten Kommutators sind. Übrigens enthält $\varkappa$ noch einen zweiten Term, der aus der Bedingung folgt, daß kein elektrischer Strom fließen soll. Wir lassen ihn aber wegen seiner Kleinheit gleich weg. Setzt man in (I.43) den von Langer ([58,59]) angegebenen Ausdruck für j_E ein

$$\dot{j}_E(q,t) = -\frac{i}{2m}\sum_{k,\sigma}\left[\frac{\partial}{\partial t}(k-\frac{q}{2}) - \frac{\partial}{\partial t'}(k+\frac{q}{2})\right] a^{+}_{k-\frac{q}{2},\sigma}(t')\, a_{k+\frac{q}{2},\sigma}(t)\Big|_{t=t'} \qquad (I.44)$$

wo a^{+}, a die Elektronen-Erzeugungs und Vernichtungsoperatoren sind, dann ergibt sich - analog wie unter (3.) - die Formel

$$\varkappa(T) = \frac{N}{m}\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\cdot\omega^2\left(-\frac{\partial f}{\partial\omega}\right)\tau(\omega) \qquad (I.45)$$

Der Faktor ω^2 ist eine Konsequenz der Zeitableitungen in (I.44). Setzen wir jetzt Glg.(I.34) für den Fall $\gamma^2 \ll 1$ in (I.45) ein, dann folgt

$$\varkappa(T) = \frac{N\tau_0}{mT}\left\{\frac{\pi^2 T^2}{3}(1-\gamma^2) + \frac{1}{2}\gamma^2 \operatorname{th}\frac{\delta}{2T}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\,\omega^2\left(-\frac{\partial f}{\partial\omega}\right)\left(\operatorname{th}\frac{\omega+\delta}{2T} - \operatorname{th}\frac{\omega-\delta}{2T}\right)\right\} \qquad (I.46)$$

Das nötige Integral

$$K(a) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \, \frac{x^2}{\operatorname{ch} x + a} \qquad (\text{I.47})$$

haben wir in Anhang A berechnet. Mit den dortigen Ergebnissen schreibt sich $\varkappa$:

$$\varkappa(T) = \varkappa_0(T) \left\{ 1 - \gamma^2 \frac{\delta/T}{\operatorname{sh} \delta/T} \left(1 + \left(\frac{\delta}{\pi T} \right)^2 \right) \right\} \quad , \quad \gamma^2 \ll 1$$

$$\varkappa_0(T) = \frac{N \pi^2 \tau_0 T}{3m} \qquad (\text{I.48})$$

Wiederum entspricht der zweite Term in der Klammer einem Ausdruck in Zimans Buch ([60]). Die geschweifte Klammer bestimmt hier im wesentlichen den Koeffizienten von T, sodaß die Kurve $\varkappa$(T) bei $T \simeq \delta$ ihre Steigung vermindert. Auch hier können wir die Voraussetzung $\gamma^2 \ll 1$ fallenlassen und für den allgemeinen Fall die - wesentlich kompliziertere - Formel

$$\varkappa(T) = \varkappa_0(T) \left\{ 1 - \frac{\gamma^2 \log\left[(1+\gamma^2)^{-1} \left(\gamma^2 + \operatorname{ch} \delta/T + 2 \operatorname{sh} \frac{\delta}{2T} \sqrt{\operatorname{ch}^2 \frac{\delta}{2T} + \gamma^2}\right)\right]}{2 \operatorname{sh} \frac{\delta}{2T} \cdot \sqrt{\operatorname{ch}^2 \frac{\delta}{2T} + \gamma^2}} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \left[1 + \frac{1}{\pi^2} \log^2 \left[(1+\gamma^2)^{-1} \left(\gamma^2 + \operatorname{ch} \frac{\delta}{T} + 2 \operatorname{sh} \frac{\delta}{2T} \sqrt{\operatorname{ch}^2 \frac{\delta}{2T} + \gamma^2} \right) \right] \right] \right\} \qquad (\text{I.49})$$

angeben. Das zeigt, daß Zimans Ausdrücke nicht allgemein gültig sind. Für rein inelastische Streuung vereinfacht sich die Glg.(I.49) zu

$$\varkappa(T) = \varkappa_i(T) \left\{ 1 + \frac{2}{3} \operatorname{sh}^2 \frac{\delta}{2T} \right\} \quad , \quad \varkappa_i(T) = \frac{N \pi^2 \tau_i T}{3m} \qquad (\text{I.50})$$

Wir bemerken, daß die Klammer hier dieselbe ist wie in der analogen Formel (I.40) für σ.

5. Matthiessens Regel

In der Praxis ist es häufig so, daß sich zwei Widerstandsmechanismen ohne sichtbare Interferenz überlagern. Der Gesamtwiderstand ist dann

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \qquad (I.51)$$

wobei ρ_1, ρ_2 die Widerstände für die Fälle sind, wo jeweils nur der eine Mechanismus allein wirksam ist. Diese Additivität nennt man Matthiessensche Regel (61,62). Sieht man sich die Boltzmann-Glg. an, so erkennt man leicht, daß die obige Regel nur dann exakt gelten kann, wenn die zugehörigen Stoßintegrale einzeln dieselbe Deformation der Verteilungsfunktion erlauben. Das ist im allgemeinen nicht der Fall, trotzdem sind die Abweichungen von (I.47) oft sehr klein. Beispielsweise untersuchten Kohler (63) und Sondheimer (64) die kombinierte Phonon - Verunreinigungsstreuung und fanden nur Abweichungen < 1% des Restwiderstandes.

Andrerseits gibt es reihenweise experimentelle Arbeiten, die Abweichungen von Matthiessens Regel berichten (65-71). So haben in letzter Zeit auch neue theoretische Untersuchungen dazu eingesetzt. Man hat unter anderem gewisse Abschätzungen für die Lösungen der Boltzmann-Glg. gefunden. Am besten ist es aber, wenn man die Gleichungen exakt lösen kann, was in einigen Fällen möglich ist (72,73). So betrachteten Smith und Wilkins (72), wie sich der Widerstand andert,wenn man zu der normalen Verunreinigungsstreuung noch eine stark energieabhängige Streuung addiert. Sie fanden, daß die "Resonanzstreuung" im kombinierten Fall bei noch wesentlich höheren Temperaturen zu merken ist als wenn sie nur allein vorhanden ist.

Wir benützen die von uns abgeleiteten Formeln, um dieselbe Untersuchung auch hier anzustellen. Wir vergleichen also die exakten Leitfähigkeiten $\sigma(T)$, Glg.(I.39) und $\varkappa(T)$, Glg.(I.49) mit den Größen

$$\sigma_M(T) = \sigma_0 \left\{ 1 + \frac{\gamma^2}{1 + \frac{2}{3} sh^2 \frac{\delta}{2T}} \right\}^{-1} \qquad (I.52)$$

$$\varkappa_M(T) = \varkappa_0(T)\left\{1 + \frac{\gamma^2}{1+\frac{2}{3}\mathrm{sh}^2\frac{\delta}{2T}}\right\}^{-1} \qquad (\text{I}.53)$$

wie sie aus (I.40), (I.50) und (I.51) folgen. Das ist nur numerisch möglich. In Fig.I haben wir σ für einige Werte von γ aufgetragen. Die Abweichungen sind umso größer, je größer γ ist. Für $\gamma^2=2$ ergibt sich für σ_M die gestrichelte Kurve, die nur im Gebiet $T \cong 0.3\,\delta$ um etwa 2% von der exakten Kurve abweicht. In Fig.II ist die reduzierte Wärmeleitfähigkeit $\varkappa(T)/\varkappa_0(T)$ aufgetragen. Hier sehen wir größere Abweichungen: schon für $\gamma^2=0.2$ sind sie (wieder für $T \cong 0.3\,\delta$) etwa 5%, während sie für $\gamma^2=2.0$ bis zu 25% betragen. Regelmäßig liefert Matthiessens Regel eine zu große Leitfähigkeit, d.h. einen zu kleinen Widerstand, was in Einklang mit allgemeinen Überlegungen steht ([54]). Für $T \gg \delta$ gehen alle Funktionen mit T^2 gegen die entsprechenden Asymptoten und die Unterschiede zwischen σ, σ_M und $\varkappa$, $\varkappa_M$ sind dort unerheblich.

6. Selbstenergie der Elektronen in dritter Ordnung

Wir wenden uns jetzt der Thermokraft Q zu und nehmen dabei die Tatsache vorweg, daß Q empfindlich auf ungerade Funktionen $\tau(\omega)$ reagiert. In 2. Ordnung war τ eine gerade Funktion von ω, daher gehen wir jetzt einen Schritt weiter und berechnen die zwei Diagramme von Fig.8



Fig. 8

die sich durch die Pfeilrichtungen unterscheiden. Wir erhalten nach Ausführung der Frequenzsummen

$$\begin{aligned} Im\Sigma_R^{(3)}(\omega) = \frac{\pi}{4} n N(0)^2 \sum_{ijk} \Big\{ & M_{kj} M_{ji} M_{ik} \cdot n_i \cdot (1+e^{-\omega/T}) \cdot \\ & \Big[\Big(th\frac{\omega+\delta_{ik}}{2T}+1\Big)\big(g(\omega+\delta_{ij})+h(\omega+\delta_{ij})\big) + \Big(th\frac{\omega+\delta_{ij}}{2T}+1\Big)\big(g(\omega+\delta_{ik})+h(\omega+\delta_{ik})\big)\Big] \\ & + M_{ki} M_{ij} M_{jk} \cdot n_i \cdot (1+e^{\omega/T}) \cdot \\ & \Big[\Big(th\frac{\omega-\delta_{ik}}{2T}-1\Big)\big(-g(\omega-\delta_{ij})+h(\omega-\delta_{ij})\big) + \Big(th\frac{\omega-\delta_{ij}}{2T}-1\Big)\big(-g(\omega-\delta_{ik})+h(\omega-\delta_{ik})\big)\Big]\Big\} \end{aligned} \qquad (\text{I.54})$$

wobei g und h in Glg.(I.6a,b) eingeführt wurden. Für zwei Niveaus schreibt sich dies

$$Im\Sigma_R^{(3)}(\omega) = A(\omega) + B(\omega) + C(\omega) \qquad (\text{I.55})$$

$$A(\omega) = 2\pi n N(0)^2 M_e^3 \cdot g(\omega) \qquad (\text{I.56a})$$

$$B(\omega) = -4\pi n N(0)^2 M_e M_i^2 \big[D(\omega,\delta)\, g(\omega-\delta) - D(\omega,-\delta)\, g(\omega+\delta)\big] \cdot ch^2\frac{\omega}{2T} \cdot sh^{-1}\frac{\delta}{T} \qquad (\text{I.56b})$$

$$\begin{aligned} C(\omega) = \pi n N(0)^2 M_e M_i^2 \Big[& g(\omega)\big(D(\omega,\delta) - D(\omega,-\delta)\big)\cdot\Big(th\frac{\delta}{2T} - cth\frac{\delta}{2T}\Big) \\ & + g(\omega+\delta) + g(\omega-\delta) + th\frac{\delta}{2T}\big(h(\omega-\delta) - h(\omega+\delta)\big)\Big] \end{aligned} \qquad (\text{I.56c})$$

$$D(\omega,\delta) = th\frac{\omega-\delta}{2T} - th\frac{\omega}{2T} \; ; \qquad (\text{I.56d})$$

Die Beiträge A, B, C entsprechen den Prozessen, wo die elastische Streuung an allen Punkten, in der Mitte bzw. am Rand der Diagramme von Fig.8 auftritt. Es ist nicht schwer zu sehen, daß alle drei Funktionen ungerade in ω sind. Wir brauchen aber nicht alle Terme (I.56) zu berücksichtigen, denn es gilt

$$g(\omega) = -\frac{2\omega}{D} \sim \frac{\omega}{\varepsilon_F} \; ; \; h(\omega-\delta)-h(\omega+\delta) = \frac{4\omega}{\delta} \quad (\omega, T \ll \delta) \; ; \qquad (I.57)$$

sodaß die h-Terme die weitaus wichtigeren sind. Nur diese behalten wir und zählen den elastischen Anteil von $\mathrm{Im}\,\Sigma^{(2)}$ dazu, was die "effektive" Selbstenergie

$$\mathrm{Im}\,\Sigma(\omega) = -\pi n N(0) M_e^2 + \pi n N(0)^2 M_e M_i^2 \,\mathrm{th}\frac{\delta}{2T}\,(h(\omega-\delta)-h(\omega+\delta)) \qquad (I.58)$$

ergibt. Übrigens hätten wir die aus $\mathrm{Im}\,\Sigma^{(2)}$ weggelassenen Terme mitnehmen können, doch würde das die Rechnungen unnötig komplizieren. Die Größe $\tau(\omega)$ ist dann

$$\begin{aligned} \tau(\omega) &= \tau_0 \{1-\alpha\cdot m(\omega)\}^{-1} \\ \alpha &= 4N(0)M_i^2/M_e \\ m(\omega) &= \frac{1}{4}\,\mathrm{th}\frac{\delta}{2T}\int_{-D}^{+D} d\varepsilon \left(\mathrm{th}\frac{\varepsilon-\omega}{2T} - \mathrm{th}\frac{\varepsilon+\omega}{2T}\right)\frac{\delta}{\varepsilon^2-\delta^2} \end{aligned} \qquad (I.59)$$

Man kann $m(\omega)$ in die Form

$$m(\omega) = \frac{1}{2}\,\mathrm{th}\frac{\delta}{2T}\,\mathrm{Re}\left\{\psi\left(\frac{1}{2}+i\frac{\omega+\delta}{2\pi T}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}+i\frac{\omega-\delta}{2\pi T}\right)\right\} \qquad (I.60)$$

bringen ([74]), wo ψ die Digammafunktion ist ([75]). Dann zeigt eine numerische Rechnung, daß für $T=\delta$ die Funktion $m(\omega)$ Extrema bei $\omega_0=\pm 2\delta$ mit $|m(\omega_0)|\cong 0.2$ besitzt. Für $T>\delta$ ist $|m(\omega)|$ überall kleiner als 0.2, während für $T\to 0$ die Extrema zu den Punkten $\omega=\pm\delta$ rücken und zu unbegrenzter Höhe anwachsen. Diese Divergenzen stören uns aber nicht, da sie außerhalb der thermischen Reichweite $\omega \lesssim T$ der Elektronen liegen. Diese Ergebnisse erlauben uns, im Fall $\alpha \lesssim 0.1$ den Nenner in (I.59)

zu entwickeln und $\tau(\omega)$ in der Form

$$\tau(\omega) = \tau_0 \left(1 + \alpha \cdot m(\omega)\right) \qquad (\text{I.61})$$

zu schreiben.

Schließlich berücksichtigen wir noch die - ebenfalls ungerade - Selbstenergie Re $\Sigma^{(2)}$ in der Form

$$Re\,\Sigma(\omega) = -2\pi N(0) M_i^2 \cdot m(\omega) \qquad (\text{I.62})$$

Diese Ausdrücke verwenden wir im nächsten Abschnitt weiter.

7. Thermokraft

Denken wir uns unsere Substanz stabförmig und erzeugen wir eine kleine Temperaturdifferenz zwischen beiden Enden. Dann fließen "heiße" Elektronen zum kalten Ende und erzeugen dort einen Ladungsüberschuß, der ein elektrisches Feld entstehen läßt. Die Thermokraft ist das Verhältnis

$$Q = |E| / |\nabla T| \qquad (I.63)$$

im Gleichgewicht. Sie läßt sich folgendermaßen durch retardierte Kommutatoren darstellen

$$Q = \frac{1}{eT} \frac{\lim\limits_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{\varepsilon} \operatorname{Im}\{ i \langle [j_\alpha, j_{E\beta}] \rangle_{0,\varepsilon} \}}{\lim\limits_{\varepsilon\to 0} \frac{1}{\varepsilon} \operatorname{Im}\{ i \langle [j_\alpha, j_\beta] \rangle_{0,\varepsilon} \}} \qquad (I.64)$$

Dieselben Überlegungen wie vorher führen dann zu dem Ausdruck

$$Q = -\frac{1}{eT} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \cdot \omega \cdot \left(-\frac{\partial f}{\partial \omega}\right) \left[1 + \frac{\beta}{\varepsilon_F}(\omega - \operatorname{Re}\Sigma(\omega))\right] \tau(\omega)}{\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left(-\frac{\partial f}{\partial \omega}\right) \tau(\omega)} \qquad (I.65)$$

der für ω, $\operatorname{Re}\Sigma$, $\operatorname{Im}\Sigma \ll \varepsilon_F$ gültig ist. Hier haben wir der Vollständigkeit halber auch $\operatorname{Re}\Sigma$ mitgenommen. Die Größe β ist eine Zahl der Größenordnung 1, die durch die Entwicklung von $\sum_k k^2$ hereinkommt. Würde man ein parabolisches Band mit einer Zustandsdichte $N(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$ verwenden, dann wäre $\beta \equiv 1$. Setzen wir (I.61) und (I.62) in Gleichung (I.65) ein, so folgt

$$\begin{aligned} Q &= Q_0 + Q_1 \\ Q_0 &= -\frac{\beta \pi^2 T}{3e\varepsilon_F} \\ Q_1 &= -\frac{\alpha'}{e} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \left(-\frac{\partial f}{\partial \omega}\right) \omega \cdot m(\omega) \\ \alpha' &= \alpha + \frac{2nN(0)M_i^2 \beta}{\varepsilon_F} \end{aligned} \qquad (I.66)$$

Hier ist Q_0 die normale Thermokraft unserer "quasifreien" Elektronen. Wir sehen auch, daß i.a. $\alpha' \cong \alpha$ sein wird, sodaß der Effekt von $\operatorname{Re}\Sigma^{(2)}$ wesentlich kleiner ist als der von $\operatorname{Im}\Sigma^{(3)}$.

Die Berechnung des Integrals in (I.66) wird im Anhang B skizziert. Das Endergebnis ist

$$Q_1 = -\frac{\alpha'}{e} \cdot H(T/\delta) \qquad (I.67)$$

mit der universellen Funktion

$$H(T/\delta) = \frac{\delta}{2T}\,\mathrm{th}\,\frac{\delta}{2T}\left\{1 + \frac{\delta}{2\pi T}\,\mathrm{Im}\,\psi^{(1)}\left(\frac{i\delta}{2\pi T}\right)\right\} \qquad (I.68)$$

wobei $\psi^{(1)}$ die Trigammafunktion bedeutet ([75]). H hat die folgenden Entwicklungen

$$H(T/\delta) = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{T}{\delta}\right) \qquad T \ll \delta$$

$$H(T/\delta) = \frac{1}{4}\left(\frac{\delta}{T}\right)^2 \qquad T \gg \delta \qquad (I.69)$$

Wir haben $H(T/\delta)$ in Fig.III für $0 < T < 2\delta$ aufgezeichnet.

Die Gleichungen (I.67), (I.68) sind unser Hauptergebnis. Wir sehen, daß die Zusatz-Thermokraft Q_1 ein Maximum bei $T \cong 0.3\delta$ hat. Bei dieser Temperatur ist

$$\frac{Q_1}{Q_0} \cong \alpha \frac{\varepsilon_F}{\delta} \qquad (I.70)$$

Wenn wir die folgenden Werte für die Parameter wählen:

$N(0)=0.2\ eV^{-1}$, $M_i=0.03$ eV, $M_i/M_e=0.1$, $\delta=5\ {}^oK$, $\varepsilon_F=5\cdot10^4\ {}^oK$

dann folgt $Q_1/Q_2 \cong 20$. Allgemein läßt die Bedingung $\alpha \lesssim 0.1$ noch viel größere Werte Q_1/Q_2 zu. Wir können daher mit Anomalien in der Thermokraft rechnen, die unter Umständen nicht viel kleiner sind als die "Rieseneffekte" in Kondo-Materialien. Dort betrachtet man Übergangsmetalle, wo die Konstante $M_i \sim J$ zwar eine Größenordnung größer ist als hier, wo aber der Effekt erst in der vierten Ordnung der Störungsrechnung erscheint. Natürlich ist die Voraussetzung für ein großes Verhältnis Q_1/Q_0 eine relativ kleine Aufspaltung δ. Solche Werte können in der Tat vorkommen, z.B. findet Cooper ([76]) für Materialien wie $La_{1-x}Tb_xAl_2$, $La_{1-x}Dy_xAl_2$ Aufspaltungen der Größe 2-3 ^oK. Bei zu kleinen Temperaturen wird die Messung von Q allerdings problematisch.

Wir bemerken weiter, daß das Vorzeichen von Q_1 vom Vorzeichen des gewöhnlichen Streupotentials $M_e=V$ abhängt. Für

positiv geladene Verunreinigungen ist $V < 0$ und Q_1 hat das entgegengesetzte Vorzeichen von Q_0. In diesem Fall kann die Thermokraft also ihr Vorzeichen wechseln. Es ist übrigens nicht schwierig, den Fall beliebig vieler Niveaus zu behandeln. Man hat dann nur über die verschiedenen inelastischen Prozesse zu summieren. Q_1 ist dann von der Form

$$Q_1 = -\frac{1}{2e}\sum_{ij}\alpha_{ij}\, H(T/\delta_{ij})$$
$$H(T/\delta_{ij}) = \frac{\delta_{ij}}{2T}(n_j - n_i)\left\{1 + \frac{\delta_{ij}}{2\pi T}\, \mathrm{Im}\,\psi^{(1)}\left(\frac{i\delta_{ij}}{2\pi T}\right)\right\} \qquad (I.71)$$

wobei in H die Differenz der Besetzungszahlen anstelle des tanh steht.

Schließlich noch eine Bemerkung hinsichtlich einer Messung. Falls in unserem System noch andere gewöhnliche Verunreinigungen, Gitterfelder usw. vorhanden sind, können wir sie formal durch eine Konzentration n' und ein Matrixelement M_e' beschreiben. Das hat zur Folge, daß die Größe α mit dem Faktor

$$\left(1 + \frac{n' M_e'^2}{n M_e^2}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{l_0}{l_0'}\right)^{-1} \leq 1 \qquad (I.72)$$

zu multiplizieren ist, wo l_0, l_0' die entsprechenden freien Weglängen sind. Dieser Faktor ist unserem Effekt also abträglich, daher sollte bei einer Messung die zusätzliche freie Weglänge l_0' so groß wie möglich sein, d.h. die seltenen Erden sollten den dominanten Mechanismus darstellen.

8. Vergleiche

Bevor wir den ersten Teil abschließen, wollen wir noch einige ähnliche Rechnungen erwähnen. Der Fall von magnetischen Verunreinigungen in einem homogenen Magnetfeld wird wiederholt in der Literatur diskutiert. Er ist insofern von unserer Situation verschieden, als auch die Leitungselektronen das Feld spüren und daher ihr Spin überall explizit berücksichtigt werden muß. Der Arbeit von De Vroomen und Potters ([10]) folgend, kann man hier schon eine geeignete Relaxationszeit erhalten, wenn man die Selbstenergie nur bis zur zweiten Ordnung berechnet. Es ergibt sich für Verunreinigungen mit Spin $\frac{1}{2}$ die Formel

$$\begin{aligned} \tau(\omega) &= \frac{1}{2}\left(\tau_{\uparrow}(\omega) + \tau_{\downarrow}(\omega)\right) \\ &= \tau_0 \left\{ 1 - \frac{1}{8}\left(\frac{M_i}{M_e}\right)^3 \operatorname{th}\frac{\delta}{2T}\left(\operatorname{th}\frac{\omega+\delta}{2T} + \operatorname{th}\frac{\omega-\delta}{2T}\right)\right\} \end{aligned} \qquad (\text{I.73})$$

wobei $M_i / M_e \ll 1$ verwendet wurde und δ die Zeeman-Aufspaltung im Magnetfeld ist. Setzen wir dies in Glg.(I.65) ein und führen die Integration aus, so erhalten wir eine Zusatz-Thermokraft

$$Q_1 = \frac{1}{4e}\left(\frac{M_i}{M_e}\right)^3 \left(\frac{\delta/2T}{\operatorname{ch}\delta/2T}\right)^2 \qquad (\text{I.74})$$

die ein Maximum bei $T \cong 0.4\,\delta$ zeigt. Der Koeffizient kann aber hier nicht durch den Wert von δ beeinflußt werden und man ist ganz auf ein günstiges (aber nicht zu großes) Verhälnis $\gamma = M_i/M_e$ angewiesen. Auf Gleichungen dieser Art kommt auch Ginzburg ([15]) in einer neueren Arbeit.

Nielsen und Taylor ([13]) entdeckten folgenden Mechanismus zur Erzeugung großer Thermokräfte: Beim Stoß von Elektronen werden reale Verunreinigungen einen Rückstoß erleiden (während sie bei unserer Rechnung fixiert waren). Dieser Rückstoß führt zu Anregungen von Gitterschwingungen. Wenn man das Diagramm dritter Ordnung

Σ =

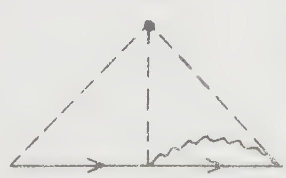


Fig. 9

berechnet, worin die Wellenlinie ein Phonon bezeichnet, dann erhält man ähnliche Ergebnisse wie wir.

In einer zweiten Arbeit ([77]) wandeln die Autoren dies etwas ab. Sie betrachten ein reines Metall und das Diagramm

Σ =  Fig. 10

wo in der Mitte ein Zwei-Phonon-Prozess stattfindet.

Aus diesen Beispielen entnehmen wir, daß die Störungsrechnung dritter Ordnung in verschiedenster Weise herangezogen werden kann, um anomale Thermokräfte zu erklären. Das ist nicht verwunderlich, da normalerweise Im $\Sigma^{(3)}(\omega)$ eine ungerade Funktion von ω ist. Das Problem besteht mehr darin, einen Mechanismus zu finden, bei dem auch quantitativ große Effekte entstehen (wie das bei uns der Fall ist).

Teil II. Verunreinigungen in einem Gitter aus seltenen Erden. Magnetische Eigenschaften

Sowohl die reinen seltenen Erden (mit Ausnahme von La, Yb und Ln) als auch eine große Zahl ihrer Verbindungen zeigen magnetische Phasenübergänge. Zur Illustration geben wir in Tabelle 3 einige Beispiele an ([37]).

Verbindung	Pr	Gd	GdN	$GdAl_2$	ErN	TbAg	$DyCu_2$	DyAs	EuO
Magnetismus	AF	FM	FM	FM	FM	AF	AF	FM	FM
T_c (^oK)	25	293	60	176	6	106	24	2	69

Diese Verbindungen können Metalle (wie die SE selbst) oder Nichtmetalle sein. In beiden Fällen ist die Situation relativ kompliziert. In Metallen hat man die weitreichende Rudermann-Kittel-Wechselwirkung zwischen den SE-Ionen, welche zusammen mit der Kristallstruktur zu einem komplizierten magnetischen Verhalten führen kann. Reine seltene Erden zeigen z.B. Übergänge von Ferro- in Antiferromagnetismus oder schraubenförmige magnetische Ordnungen ([78,79]). In Nichtmetallen kann die ebenfalls weitreichende Dipol-Dipol-Wechselwirkung genauso störend sein. Gemeinsam ist allen Verbindungen, daß die seltenen Erden nicht allein das Kristallgitter bilden. Die anderen Ionen sind, obwohl selbst i.a. nicht magnetisch, für die magnetischen Eigenschaften der Substanz sehr wichtig. Einmal erzeugen sie Kristallfelder, welche die Niveauaufspaltung bei den SE-Ionen hervorrufen. Zum anderen sind sie - zumindest in den nichtmetallischen Verbindungen - für die magnetische Kopplung der SE-Ionen verantwortlich. Eine direkte Austausch-Wechselwirkung kommt hier nämlich nicht in Frage, weil die Wellenfunktionen verschiedener SE-Ionen nicht überlappen. Der Mechanismus des indirekten Austauschs ist - trotz verschiedener Untersuchungen ([80,81]) - noch relativ unklar. Fest steht jedoch, daß es solche Mechanismen geben muß, sonst würden die Substanzen nicht magnetisch ordnen. Wir nehmen daher für das

Weitere an, daß in unserem Gitter eine Wechselwirkung der Form

$$H_W = -\sum_{i,k} J(i,k)\, \underset{\sim}{j}_i \cdot \underset{\sim}{j}_k \qquad \text{(II.1)}$$

existiert, wo $\underset{\sim}{j}_k$ der Drehimpuls der seltenen Erde am Gitterplatz k ist (wir verwenden hier kleine Buchstaben für den Drehimpuls, um ihn von der Austausch-Wechselwirkung zu unterscheiden).

Darüberhinaus machen wir die folgenden Annahmen, die alle im Prinzip nicht nötig sind, die es jedoch erlauben, den Rechenaufwand in erträglichen Grenzen zu halten:

a) Die Wechselwirkung J geht nur bis zu den nächsten Nachbarn. Das ist - im Hinblick auf die obigen Bemerkungen - eine relativ starke Einschränkung. Unsere Rechnungen gelten dann z.B. für Isolatoren, wenn die Dipol-Wechselwirkung schwach im Vergleich zur Austauschwechselwirkung ist.
b) Die SE-Ionen bilden ein einfach kubisches Gitter.
c) Sie lassen sich durch ein Zwei-Niveau-Modell beschreiben: Zwei nichtmagnetische Singuletts, zwischen denen Matrixelemente des Drehimpulsoperators j existieren. Wie wir aus dem Abriß über die seltenen Erden wissen,kann dieser Fall z.B. für Nicht-Kramers-Ionen im hexagonalen Kristallfeld eintreten.

Zu c) kann man bemerken, daß sich die Formeln nicht ändern, wenn der angeregte Zustand zwar ein Triplett, die Temperatur aber niedrig genug ist ($T \ll \delta$), sodaß man Prozesse innerhalb des Tripletts vernachlässigen kann. Es wird sich zeigen, daß dieser Temperaturbereich sowieso der interessanteste ist.

Die Forderungen b) und c) brauchen nicht immer miteinander vereinbar zu sein. Wir wollen uns daran, sowie an der Forderung a), jedoch nicht stören, da uns an den grundsätzlichen Aspekten des Problems gelegen ist.

Bevor wir Verunreinigungen in das Gitter bringen, leiten wir mit unseren Diagramm-Methoden zunächst Ergebnisse für den

reinen Fall ab, die von verschiedenen Autoren (24-26) auf anderem Weg erhalten wurden. Dabei bewahrt uns die Molekularfeld-Näherung vor einem unangenehmen Abzählproblem. Wir müssen für jedes SE-Ion ja einen thermischen Mittelwert bilden, wozu der Faktor $\lim_{\lambda \to \infty} e^{\lambda T/c}$ gehört, der auch die unphysikalischen Zustände "ausfriert" (vergl. Teil I). Wenn wir nun einen Gitterplatz zweimal berühren, dann dürfen wir diesen Faktor eigentlich nicht zweimal anbringen. Genau das werden wir aber bei der Berechnung der Suszeptibilität tun. Es ist gerade das Wesen der Molekularfeld-Näherung, daß solche Mittelwerte zwei- oder mehrmals unabhängig gebildet werden dürfen.

1. Magnetische Suszeptibilität des ungestörten Gitters

Über das magnetische Verhalten eines Systems gibt vor allem die verallgemeinerte Suszeptibilität Aufschluß. Diese Antwortfunktion ist durch die Beziehung

$$M(\underset{\sim}{k},\omega) = \chi(\underset{\sim}{k},\omega)\cdot H(\underset{\sim}{k},\omega) \qquad (\text{II.2})$$

definiert, d.h. sie gibt die Magnetisierung M an, die ein schwaches Magnetfeld H im System hervorruft. Insbesondere liefern die Polstellen von $\chi(k,\omega)$ magnetische Anregungen, während die Pole von $\chi(k,o)$ magnetische Phasenübergänge signalisieren. Wir betrachten daher im Folgenden immer die Größe χ.

Beginnen wir mit einem einzelnen Ion im Kristallfeld, dessen Zustände und Energien wir hier mit $|\alpha\rangle$ bzw. δ_α bezeichnen. Die Wechselwirkungsenergie mit einem Magnetfeld ist von der Form

$$H_W = -g\mu_B\, \underset{\sim}{j}\cdot\underset{\sim}{H} \qquad (\text{II.3})$$

wo μ_B das Bohrsche Magneton und g der Landé-Faktor sind. Die Suszeptibilität des Ions ist dann durch das Diagramm von Fig.11

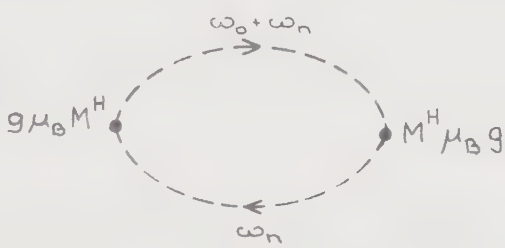


Fig. 11

gegeben, das uns (bis auf Faktoren) schon in Teil I als Bestandteil der dortigen Graphen begegnet ist. In Formeln ist

$$\chi(\omega_0) = -\lim_{\lambda\to\infty} g^2\mu_B^2\, \frac{e^{\lambda/T}}{C}\sum_{\alpha,\beta}|M^H_{\alpha\beta}|^2\, T\sum_{\omega_n}\mathcal{F}(\alpha,\omega_n+\omega_0)\mathcal{F}(\beta,\omega_n) \qquad (\text{II.4})$$

mit

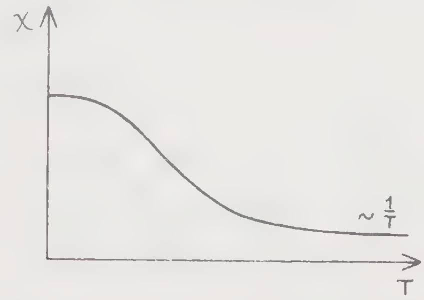
$$M^H_{\alpha\beta} = \langle\alpha|j^H|\beta\rangle$$

wobei j^H die Komponente von j in Richtung H ist. Falls das Kristallfeld kubische Symmetrie hat, hängt χ nicht von der Richtung von H ab, während im hexagonalen Feld χ anisotrop wird. Wir verstehen dann unter χ nur die Suszeptibilität in der ausgezeichneten Richtung. Nach Ausführung der Summation

und analytischer Fortsetzung erhalten wir (vgl.(I.16)) die retardierte Größe

$$\chi_R(\omega) = g^2\mu_B^2\, u_R(\omega,T)$$
$$u_R(\omega,T) = \frac{2\delta M^2}{\delta^2-(\omega+i0^+)^2}\, th\,\frac{\delta}{2T} \qquad (\text{ II.5 })$$

für den Fall zweier Niveaus. Glg.(II.5) beschreibt den Van-Vleck-Paramagnetismus unseres Ions, den wir für $\omega=0$ skizzieren



Das wesentliche Merkmal ist der endliche Wert von $\chi(0)$ bei T=0. Während man ein Ion mit permanentem Moment durch einfaches Drehen bei T=0 beliebig leicht ausrichten kann ($\chi=\infty$), ist die Lage hier anders: um die Ionen so zu verzerren, daß ein endliches Moment entsteht, braucht man immer endliche Felder. Wir sehen aus (II.5) weiter, daß χ bei $\omega=\pm\delta$ eine Polstelle hat. Ein magnetisches Wechselfeld mit dieser Frequenz kann Übergänge zwischen beiden Niveaus erzeugen, die Absorption von Energie wird durch Im χ_R gemessen.

Wenden wir uns nun einem ganzen Gitter zu, wo die Ionen durch die Wechselwirkung (II.1) verkoppelt sind. In der Molekularfeld-Näherung erhalten wir folgende einfache Gleichung für die Suszeptibilität

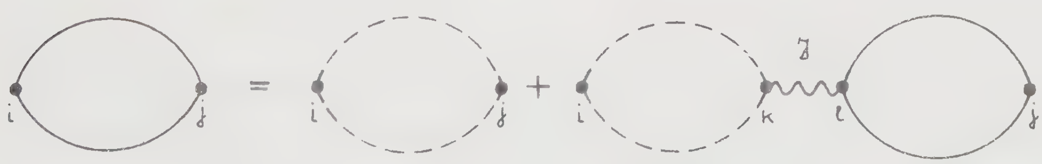


Fig. 12

wo ijkl Gitterplätze sind. Bezeichnen wir die durch $g^2\,\mu_B{}^2$ dividierte Suszeptibilität mit χ_o, so bedeutet Fig.12

$$\chi_0(ij,\omega) = u(\omega)\delta_{ij} + \sum_{k,l} u(\omega)\delta_{ik}\, J(k,l)\,\chi_0(lj,\omega) \qquad (\text{ II.6 })$$

Da unser Problem translationsinvariant ist, können wir Glg. (II.6) mit Hilfe der Fouriertransformation

$$\chi_0(ij) = \frac{1}{N}\sum_{\underset{\sim}{k}} e^{i\underset{\sim}{k}(\underset{\sim}{r}_i-\underset{\sim}{r}_j)}\chi_0(\underset{\sim}{k}) \qquad (\text{ II.7 })$$

sofort nach χ_o auflösen und erhalten

$$\chi_0(\underset{\sim}{k},\omega) = \frac{u_R(\omega)}{1-J(\underset{\sim}{k})u_R(\omega)} \qquad (\text{ II.8 })$$

Da die Wechselwirkung nur bis zu den nächsten Nachbarn gehen soll, ist in unserem Fall eines einfachen kubischen Gitters

$$J(\underset{\sim}{k}) = 2J\cdot A(\underset{\sim}{k}) = 2J\{\cos(k_x a)+\cos(k_y a)+\cos(k_z a)\} \qquad (\text{ II.9 })$$

mit der Gitterkonstanten a.

Aus (II.8) finden wir die Pole von χ_o bei

$$\omega(\underset{\sim}{k}) = \delta\sqrt{1-2Ju(0)A(\underset{\sim}{k})}$$

Da $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$, ist dies ein Energieband, dessen Minimum (für $J>0$) bei k=0 und dessen Maximum bei $k=\pm(\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ liegt:

$$\omega_{\substack{min\\max}} = \delta\sqrt{1\mp 6Ju(0,T)} \qquad (\text{ II.10 })$$

Falls $\omega_{min}=0$ werden kann, zeigt unser System einen Phasenübergang. Die Ionen polarisieren sich dann gegenseitig so stark, daß ein permanentes magnetisches Moment des Kristalls entsteht. Die kritische Temperatur T_{co}, bei der der Phasenübergang stattfindet, ergibt sich aus der Gleichung

$$1 = \frac{12JM^2}{\delta}\,\mathrm{th}\frac{\delta}{2T_{co}} \qquad (\text{ II.11 })$$

und wir sehen, daß diese Gleichung nur erfüllbar ist, wenn

$$\frac{12JM^2}{\delta} > 1 \qquad (\text{ II.12 })$$

gilt. Damit haben wir einen charakteristischen Zug unseres Modells notiert: das System zeigt nur einen Phasenübergang, wenn die Parameter J, M, δ bestimmte Werte haben. Im weiteren werden wir uns auf den Fall beschränken, wo ein T_{co} existiert und das System stets für Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs untersuchen.

2. Verunreinigungen, allgemein

Wir wollen nun das Ion am Gitterplatz $\underset{\sim}{r}=0$ durch ein anderes Ion ersetzen. Dieses fremde Ion wird sich im allgemeinen in folgenden Größen von den Gitterionen unterscheiden:

a) g-Faktor

b) Kopplung zu den Nachbarn $J(o,m_o)$

c) Matrixelement $M = \langle 1 | j^H | 2 \rangle$

d) Niveauaufspaltung δ

Indem wir diese vier Größen variieren, können wir alle denkbaren Fälle erzeugen. Ein gewöhnliches magnetisches Ion ist beispielsweise durch eine Aufspaltung $\delta=0$ gekennzeichnet, ein unmagnetisches Ion oder eine Gitterfehlstelle lassen sich dadurch beschreiben, daß man den Gitterplatz 0 einfach unbesetzt läßt.

Zunächst wollen wir die Rolle des g-Faktors in der Suszeptibilität diskutieren. Dieser Faktor tritt nur an den Enden der Blasendiagramme von Fig.12 auf. Wenn also i oder j mit dem Platz 0 übereinstimmen, dann müßte das (in Anwesenheit der Verunreinigung) durch den entsprechenden g-Faktor berücksichtigt werden. Andrerseits sind wir an den Nennern wie in Glg.(II.8) interessiert, die durch eine unendliche Reihe von Blasen entstehen und auf die der g-Faktor keinen Einfluß hat. Wir werden deshalb im Folgenden die g-Faktoren ganz außer Betracht lassen und, wie schon im vorigen Abschnitt, mit reduzierten Suszeptibilitäten rechnen.

Die Änderungen b-d behandeln wir in zwei Etappen. Zunächst betrachten wir den Fall, wo sich <u>nur</u> J ändert. Wir können dann die Kopplung in der Form

$$J(k,\ell) = J(k-\ell) + \Delta J \left\{ \delta_{k,0} \sum_{m_o} \delta_{\ell,m_o} + \sum_{m_o} \delta_{k,m_o} \cdot \delta_{\ell,0} \right\} \qquad (\text{ II.13 })$$

schreiben, wobei m_o stets einen nächsten Nachbarn des Ortes 0 bezeichnet. Später wenden wir uns den Änderungen c,d zu, die beide dadurch erfaßt werden, daß man die Funktion $u_R(\omega)$ am Ort 0 durch $u_R(\omega) + \Delta u_R(\omega)$ ersetzt.

3. Der Fall $\Delta J \neq 0$

Wir berechnen nun die Suszeptibilität χ für den Fall, daß sich das Ion am Ort 0 nur in seiner Kopplung zu den Nachbarn von allen anderen Ionen unterscheidet. Die Gleichung für χ ist in Fig.13 symbolisiert.

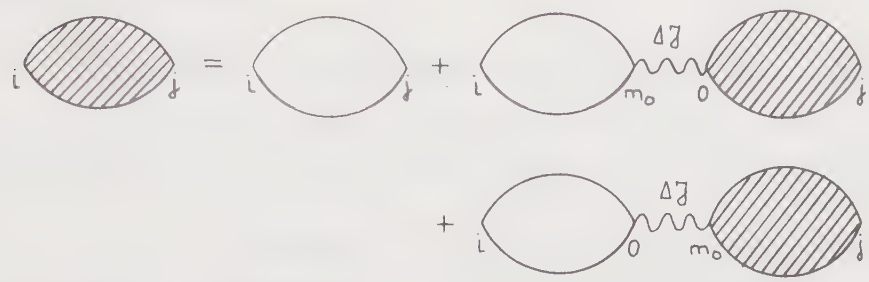


Fig. 13

und lautet in Formeln

$$\chi(ij) = \chi_0(ij) + \sum_{m_0} \chi_0(i,m_0)\cdot\Delta J\cdot\chi(0,j) + \sum_{m_0}\chi_0(i,0)\cdot\Delta J\cdot\chi(m_0,j) \qquad (\text{ II.14 })$$

wobei χ_0, wie vorher, die Suszeptibilität des ungestörten Gitters ist. Mit den Funktionen

$$f_0(i) = \sum_{m_0}\chi_0(i,m_0)$$
$$f(i) = \sum_{m_0}\chi(i,m_0) \qquad (\text{ II.15 })$$

schreibt sich Glg.(II.14)

$$\chi(i,j) = \chi_0(i,j) + f_0(i)\cdot\Delta J\cdot\chi(0,j) + \chi_0(i,0)\cdot\Delta J\cdot f(j) \qquad (\text{ II.16 })$$

Setzen wir hier i=0, so können wir $\chi(0,j)$ durch f(j) ausdrükken. Mit diesem Ergebnis gehen wir wiederum in (II.16) ein, setzen $i=m_0$ und summieren die Gleichung über m_0. Auf diese Weise erhalten wir die Größe f(j)

$$f(j) = \frac{(1-\Delta J\cdot f_0)f_0(j) + \Delta J\cdot f_1\cdot\chi_0(0,j)}{(1-\Delta J\cdot f_0)^2 - \Delta J^2\cdot\chi_0\cdot f_1} \qquad (\text{ II.17 })$$

mit den Abkürzungen $f_0 = f_0(0)$, $\chi_0 = \chi_0(0,0)$ und $f_1 = \sum_{m_0}\sum_{s_0}\chi_0(m_0,s_0)$.
Damit ist auch χ bestimmt:

$$\chi(ij) = \chi_0(i,j) + \sum_{m,s}\chi_0(i,m)K(m,s)\chi_0(s,j) \qquad (\text{ II.18 })$$

wobei K folgende Funktion ist:

$$K(m,s) = \frac{\Delta J_{eff}}{1-\Delta J_{eff}^2 \cdot \chi_0 \cdot f_1} \Big\{ \sum_{m_0} \delta_{m,m_0} \delta_{s,0} + \sum_{s_0} \delta_{m,0} \delta_{s,s_0}$$

$$+ \Delta J_{eff}\, \chi_0 \sum_{m_0} \sum_{s_0} \delta_{m,m_0} \delta_{s,s_0} + \Delta J_{eff} \cdot f_1 \cdot \delta_{m,0} \delta_{s,0} \Big\} \qquad (\text{ II.19 })$$

und wir

$$\Delta J_{eff} = \frac{\Delta J}{1-\Delta J \cdot f_0} \qquad (\text{ II.20 })$$

eingeführt haben.

Um dies noch zu vereinfachen, drücken wir die Größen χ_o, f_o, f_1 durch die Fourierkomponenten $\chi_o(k)$ aus. Wir werden dann auf das verallgemeinerte Watson-Integral ([87])

$$W(\lambda) = \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{dx\,dy\,dz}{(2\pi)^3} \frac{1}{1-\lambda[\cos x + \cos y + \cos z]} \qquad (\text{ II.21 })$$

geführt, das bei vielen Problemen im einfach kubischen Gitter auftritt. Wir untersuchen es im Anhang C näher. Mit seiner Hilfe können wir schreiben

$$\begin{aligned} \chi_o &= W \cdot u \\ f_o &= (W-1)/J \\ f_1 &= (W-1)/u \cdot J^2 \end{aligned} \qquad (\text{ II.22 })$$

wobei $W = W(2Ju(\omega,T))$ ist. Führen wir schließlich noch die Abkürzung

$$\alpha = \frac{\Delta J}{J}$$

ein, so erhalten wir für K:

$$K(m,s) = \alpha J \frac{1-\alpha(W-1)}{1-\alpha(\alpha+2)(W-1)} \cdot$$

$$\cdot \Big\{ \sum_{m_0} \delta_{m,m_0} \delta_{s,0} + \sum_{s_0} \delta_{m,0} \delta_{s,s_0} \qquad (\text{ II.23 })$$

$$+ \alpha u J \frac{W}{1-\alpha(W-1)} \sum_{m_0} \sum_{s_0} \delta_{m,m_0} \cdot \delta_{s,s_0}$$

$$+ \frac{\alpha}{uJ} \frac{W-1}{1-\alpha(W-1)} \delta_{m,0} \cdot \delta_{s,0} \Big\}$$

Um die (magnetischen) "Eigenschwingungen" des Systems zu erhalten, müssen wir die Pole von det $[\chi(i,j)]$ aufsuchen. Dazu schreiben wir (II.18) als Matrizengleichung

$$\begin{aligned}\hat{\chi} &= \hat{\chi}_0 + \hat{\chi}_0 \hat{k} \hat{\chi}_0 \\ &= \hat{\chi}_0 (\hat{1} + \hat{k}\hat{\chi}_0) \end{aligned} \qquad (\text{II.24})$$

woraus sofort

$$\det \hat{\chi} = \det \hat{\chi}_0 \cdot \det(\hat{1} + \hat{k}\hat{\chi}_0) \qquad (\text{II.25})$$

folgt. Das Problem ist also vorteilhaft separiert: die erste Determinante enthält das Spektrum des reinen Gitters und die zweite alle Effekte der Verunreinigung. Die Matrix $\hat{k}\hat{\chi}_o$ berechnet sich zu

$$\begin{aligned}(\hat{k}\hat{\chi}_0)(m,j) = \frac{\alpha}{1-\alpha(\alpha+2)(W-1)} \Big\{ \sum_{m_0} \delta_{m,m_0} \big[[(1+\alpha)] \chi_0(0,j) - \\ - \alpha u] \cdot W \cdot \delta_{0,j} \big] + \delta_{m,0} \Big[\frac{\chi_0(0,j)}{u} - (1-\alpha(W-1))\delta_{0,j} \Big] \Big\} \end{aligned} \qquad (\text{II.26})$$

Man sieht dann leicht, daß sich $\det(\hat{1}+\hat{k}\hat{\chi}_o)$ auf eine 7×7 Determinante (aus dem Ort 0 und den 6 nächsten Nachbarn m_o) reduziert. Sie hat die Form

Fig.14

	1	2	3	4	5	6	0
1	1+c	c	c	c	c	c	a
2	c	1+c	c	c	c	c	a
3	c	c	1+c	c	c	c	a
4	c	c	c	1+c	c	c	a
5	c	c	c	c	1+c	c	a
6	c	c	c	c	c	1+c	a
0	b	b	b	b	b	b	1+d

wobei sich die Größen a, b, c, d leicht aus (II.26) ergeben. Wir schreiben gleich das Resultat auf

$$\det(\hat{1}+\hat{K}\hat{\chi}_0) = \frac{1}{[1-\alpha(\alpha+2)(W-1)]^2}\left\{[1-\alpha(W-1)]^2-\alpha^2\,\frac{W-1}{6Ju}\cdot\right. \qquad (\text{ II.27 })$$
$$\left.\cdot\,[(\alpha+1)(W-1)-6\alpha Ju\cdot W]\right\}$$

Betrachten wir zunächst den Spezialfall $\alpha=-1$, $\Delta J=-J$. Dann ist das Ion 0 völlig von seinen Nachbarn isoliert. Wir erhalten

$$\det(\hat{1}+\hat{K}\hat{\chi}_0) = \frac{1}{W(2Ju(\omega,T))} \qquad (\text{ II.28 })$$

Da $W(\lambda)\to 0$ für $\lambda\to\pm\infty$, sehen wir, daß det $(\hat{1}+\hat{K}\hat{\chi}_0)$ - wie es sein muß - genau an den Stellen $\omega=\pm\delta$ Pole besitzt.

Im allgemeinen Fall, $\alpha\neq-1$, ergeben sich die Pole aus der Gleichung

$$1=\alpha(\alpha+2)(W-1) \qquad (\text{ II.29 })$$

da der Zähler in (II.27) stets endlich bleibt. Diese Pole können bei reellen oder komplexen Frequenzen ω liegen. Der letztere Fall entspricht "resonanten Schwingungen" innerhalb des Bandes der ungestörten Anregungen. Uns interessiert aber mehr die Situation, wo eine lokale Anregung unter- oder oberhalb des Bandes erscheint, d.h. wir suchen <u>nur</u> <u>reelle</u> Lösungen ω. Dazu haben wir in Fig.IV die Funktion $W(\lambda)=\text{Re }W(\lambda\pm i0)$ aufgezeichnet. Die Lösungen von (II.29) erhalten wir als Schnittpunkte der Kurve $W(\lambda=2Ju)-1$ mit der horizontalen Geraden $1/\alpha\,(\alpha+2)$. Relevant sind aber nur Werte $|\lambda|<\frac{1}{3}$, da für $|\lambda|>\frac{1}{3}$ die von uns weggelassene Größe Im $W(\lambda\pm i0)$ endliche Werte annimmt und zu berücksichtigen wäre, was schließlich zu komplexen ω-Werten führen würde. Aus Fig.IV sehen wir, daß es für

$$\frac{1}{\alpha(\alpha+2)} > W(\tfrac{1}{3})-1 = 0.516..\ \text{bzw.}\ \frac{1}{\alpha(\alpha+2)} < -1 \qquad (\text{ II.30 })$$

keine Schnittpunkte gibt. Diese Einschränkung können wir auch in der Form

$$-2.71 < \alpha < 0.71 \qquad (\alpha\neq-1) \qquad (\text{ II.31 })$$

schreiben. Damit also reelle Lösungen existieren, muß sich die Kopplung $J+\Delta J=J(1+\alpha)$ der Verunreinigung relativ stark von der Kopplung J der Gitterionen unterscheiden. Es ist interessant festzustellen, daß sich ähnliche Bedingungen auch ergeben, wenn man das Problem lokaler (mechanischer) Gitterschwin-

gungen behandelt ([82]). Dort wie hier hängen diese Bedingungen auch von der Dimensionalität des Systems ab. Aus Anhang C entnehmen wir, daß in zwei Dimensionen die Funktion W bei $\lambda = 1/2$ eine Polstelle besitzt. Daraus folgt, daß sich in diesem Fall die Einschränkung (II.31) auf

$$-2 < \alpha < 0 \quad (\alpha \neq -1) \qquad \text{(II.32)}$$

reduzieren würde. Man könnte dann für beliebig kleine positive α Polstellen finden. Bleiben wir aber bei dreidimensionalen Systemen.

Falls $\alpha > 0.71$ bzw. $\alpha < -2.71$, dann bekommen wir - da $W(-\lambda) = W(\lambda)$ - vier Lösungen für Glg.(II.29). Berücksichtigen wir, daß das Band der ungestörten Zustände zwischen

$$\omega_{min} : 6 \; J \; u(\omega_{min}, T) = 1 \quad \text{oder} \quad \lambda_{min} = \frac{1}{3}$$

$$\text{und} \quad \omega_{max} : 6 \; J \; u(\omega_{max}, T) = -1 \quad \text{oder} \quad \lambda_{max} = -\frac{1}{3} \qquad \text{(II.33)}$$

liegt, so sehen wir: ein Pol liegt unter dem Band $(0 < \lambda < \frac{1}{3})$, einer über dem Band $(-\frac{1}{3} < \lambda < 0)$ und zwei Pole liegen im Band $(|\lambda| > \frac{1}{3})$, diese sind aber nach den oben gemachten Bemerkungen wegzulassen.

Mit fallender Temperatur wird die Energie der Anregung unter dem Band immer kleiner und erreicht den Wert 0 bei einer gewissen Temperatur $T_o = T_o(\alpha, T_{co}) > T_{co}$. An diesem Punkt wird das System lokal instabil: die Verunreinigung und ihre Umgebung nehmen eine magnetische Ordnung an. Wie sich diese Ordnung im Gitter ausbreitet, wenn die Temperatur weiter absinkt, ist jedoch ein Frage, die wir hier nicht behandeln können. Wir verzichten auch darauf, T_o als Funktion von α und T_{co} auszurechnen, da die graphische Lösung von (II.29) etwas mühselig ist. Statt dessen wenden wir uns der nächsten Etappe unserer Untersuchung zu.

4. Der Fall $\Delta u \neq 0$

Die Verunreinigung soll jetzt zwar die gleiche Kopplung J zu den Nachbarn besitzen wie alle anderen Ionen, sich aber im Matrixelement und/oder der Energiedifferenz zwischen ihren beiden Zuständen unterscheiden. Diese Änderungen erfassen wir dadurch, daß wir am Ort 0 die Funktion

$$u_R^0(\omega,T) = u_R(\omega,T) + \Delta u_R(\omega,T) \qquad (\text{ II.34 })$$

einsetzen. Die Suszeptibilität χ ist dann durch

$$\chi(i,j) = A(i,j) + B(i,j) \qquad (\text{ II.35 })$$

gegeben, wo A und B die in Fig.15 dargestellten Gleichungen erfüllen.

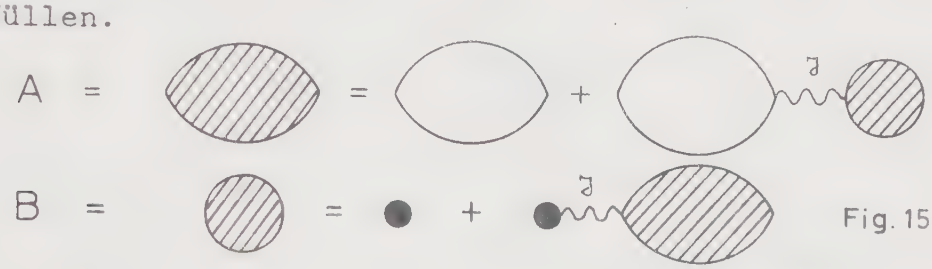


Fig. 15

In Formeln:

$$A(i,j) = \chi_0(i,j) + \sum_{m,n} \chi_0(i,m) J(m,n) B(n,j) \qquad (\text{ II.36 })$$

$$B(i,j) = \Delta u \cdot \delta_{i,0} \delta_{0,j} + \delta_{i0} \Delta u \sum_{s_0} J \cdot A(s_0,j) \qquad (\text{ II.37 })$$

Setzen wir die zweite Gleichung in die erste ein, so folgt

$$A(i,j) = \chi_0(i,j) + \sum_{m_0} \chi_0(i,m_0) J \cdot \Delta u \cdot \delta_{0,j} + \sum_{m_0,s_0} \chi_0(i,m_0) J^2 \Delta u \cdot A(s_0,j) \qquad (\text{ II.38 })$$

Wie vorher führen wir die Abkürzungen $f_o(i)$, f_1 und

$$f(j) = A(s_o,j) \qquad (\text{ II.39 })$$

ein, mit denen sich (II.36) und (II.37) als

$$A(i,j) = \chi_0(i,j) + J \cdot \Delta u \cdot f_0(i) \delta_{0,j} + J^2 \Delta u \, f_0(i) f(j) \qquad (\text{ II.40 })$$

$$B(i,j) = \Delta u \, \delta_{i,0} \delta_{0,j} + J \cdot \Delta u \cdot \delta_{i,0} \cdot f(j) \qquad (\text{ II.41 })$$

schreiben. Setzen wir in (II.40) $i=s_o$ und summieren die Gleichung über s_o, so erhalten wir die Funktion f

$$f(j) = \frac{f_0(j) + J \cdot \Delta u \cdot f_1 \cdot \delta_{0,j}}{1 - J^2 \Delta u f_1} \qquad (II.42)$$

Dies setzen wir wieder ein und bekommen mit (II.35) folgenden Ausdruck für χ :

$$\chi(i,j) = \chi_0(i,j) + \left[J \cdot f_0(i) + \delta_{i,0}\right] \frac{\Delta u}{1 - J^2 \Delta u f_1} \left[J \cdot f_0(j) + \delta_{0,j}\right] \qquad (II.43)$$

Mit Hilfe der Fouriertransformierten beweist man folgende Identität

$$J \cdot f_0(j) = J \cdot \sum_{m_0} \chi_0(m_0,j) = \frac{\chi_0(0,j)}{u} - \delta_{0,j} \qquad (II.44)$$

Sie erlaubt es uns, wenn wir noch die Abkürzung

$$\beta(\omega,T) = \frac{\Delta u(\omega,T)}{u(\omega,T)} \qquad (II.45)$$

einführen, χ in die einfache Form

$$\boxed{\chi(i,j) = \chi_0(i,j) + \chi_0(i,0) \frac{\beta}{u} \frac{1}{1-\beta(W-1)} \chi_0(0,j)} \qquad (II.46)$$

zu bringen.

Die Pole von χ folgen aus den Polen von χ_0 und der Gleichung

$$1 = \beta(\omega,T) \cdot \left[W(2Ju(\omega,T)) - 1\right] \qquad (II.47)$$

Dies ist formal dieselbe Gleichung wie (II.29); die Analyse wird allerdings dadurch kompliziert, daß β eine Funktion von ω und T ist. Wir können aber die Bedingung dafür angeben, daß überhaupt Lösungen existieren. Dazu muß gelten

$$-1 \leq 1/\beta \leq 0.516$$

d.h. $\beta \geq 1.96$ (II.48)

oder $\beta \leq -1$

Im ersten Fall erhalten wir, wie früher, vier Lösungen, im zweiten Fall zwei Lösungen, die stets innerhalb des Bandes liegen. Die Bedingungen (II.48) sind relativ einschneidend,

bedeuten sie doch

$$\frac{u_R^{\,o}}{u_R} \geq 2.96 \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{u_R^{\,o}}{u_R} \leq 0 \tag{II.49}$$

Die Verunreinigung muß sich also relativ stark von den Gitterionen unterscheiden.

Die Temperatur T_o, wo das System lokal instabil wird, erhalten wir aus dem Schnittpunkt der Funktionen $\beta^{-1}(0,T)$ und $W(2Ju(0,T))-1$. Statt dies allgemein auszurechnen, wollen wir nur auf zwei Spezialfälle eingehen.

a) Die Verunreinigung ist ein gewöhnliches magnetisches Ion ohne Aufspaltung. Die Funktion $u_R^{\,o}$ ist in diesem Fall der Grenzwert

$$u_R^o(0,T) = \lim_{\delta \to 0} \frac{2M_o^2}{\delta} \, th\frac{\delta}{2T} = \frac{M_o^2}{T} \tag{II.50}$$

und verschwindet für $\omega \neq 0$ überhaupt. Daraus finden wir für β:

$$\beta(0,T) = \beta(T) = \frac{\mu^2 - \frac{2T}{\delta}\, th\frac{\delta}{2T}}{\frac{2T}{\delta}\, th\frac{\delta}{2T}} \; ; \; \mu^2 = \left(\frac{M_o}{M}\right)^2 \tag{II.51}$$

Für genügend kleine Temperaturen wird also β beliebig groß, sodaß wir die Bedingung (II.48) stets erfüllen können. Damit allerdings die Temperatur T_o oberhalb von T_{co} liegt, muß gelten

$$\beta(T_{co}) > 1.96 \quad \text{d.h.} \quad \frac{2T_{co}}{\delta}\, th\frac{\delta}{2T_{co}} < \frac{\mu^2}{2.96} \tag{II.52}$$

Für $\mu^2 < 2.96$ schränkt das die Parameterwerte unserer Matrix ein. Für $\mu^2 = 1$ beispielsweise ist (II.52) gleichbedeutend mit $T_{co}/\delta \leq 0.175$. Nur wenn T_{co}/δ diese Ungleichung erfüllt, tritt die lokale Instabilität vor dem Phasenübergang auf.

b) Wenn sich am Ort 0 ein nichtmagnetisches Ion oder ein Loch im Gitter befindet (beide verhalten sich magnetisch gleich), dann haben wir in (II.46) $\beta \equiv -1$, $\Delta u \equiv -u$ zu setzen und erhalten

$$\chi(i,j) = \chi_o(i,j) - \chi_o(i,0)\,\frac{1}{u \cdot W}\,\chi_o(0,j) \tag{II.53}$$

Für i=0 (oder j=0) ist dann

$$\chi(0,j) = \chi_0(0,j)\left[1-\frac{\chi_0(0)}{uW}\right] = 0 \qquad (\text{II.54})$$

wegen (II.22). Das ist auch notwendig, wenn unsere Gleichungen stimmen sollen. Hier können keine lokalen Anregungen auftreten, dafür untersuchen wir die Magnetisierung, die unser "System mit Loch" in einem homogenen Magnetfeld annimmt:

$$\begin{aligned} M(i) &= \sum_j \chi(i,j)\cdot H \\ &= M_\infty \cdot \left\{1-\frac{\chi_0(i)}{u\cdot W}\right\} \end{aligned} \qquad (\text{II.55})$$

wobei M_∞ die Magnetisierung weit entfernt vom Ort 0 ist (entsprechend dem ungestörten Gitter). M läßt sich mit unseren Formeln leicht berechnen, falls i ein nächster Nachbar von 0 ist. Dann gilt

$$\begin{aligned} \chi_0(m_0) &= (W-1)/6J \\ M(m_0) &= M_\infty\left\{1-\frac{W-1}{W}\,\frac{1}{6Ju}\right\} \end{aligned} \qquad (\text{II.56})$$

Für $\omega=0$ und $T \cong T_{co}$ ist $6Ju \cong 1$, $W \cong 1.5$, was zu

$$\frac{M(m_0)}{M_\infty} \cong \frac{2}{3} \qquad (\text{II.57})$$

führt und zeigt, daß die Magnetisierung bei den nächsten Nachbarn schon 2/3 ihres asymptotischen Wertes erreicht hat. Für große T andererseits geht $M(m_0)/M_\infty$ gegen 1, sodaß in diesem Fall unser magnetisches Loch immer weniger Einfluß auf seine Nachbarn hat.

5. Der kombinierte Fall $\Delta J \neq 0$, $\Delta u \neq 0$

Wir kombinieren jetzt die vorher abgeleiteten Resultate. Dazu bezeichnen wir die Suszeptibilitäten von Glg.(II.13) bzw. (II.46) mit $\chi(\alpha;\ i,j)$ und $\chi(\beta;\ i,j)$. Die Suszeptibilität für den Fall, daß sowohl ΔJ als auch Δu von Null verschieden sind, ergibt sich dann dadurch, daß wir in den zu $\chi(\alpha;\ i\ j)$ führenden Gleichungen überall die Funktion $\chi_o(i,j)$ durch $\chi(\beta;\ i\ j)$ ersetzen. Nach einer längeren Rechnung finden wir auf diese Weise

$$\chi(i,j) = \chi_o(i,j) - \left[\delta_{i,o}\,\chi_o(o,j) + \chi_o(i,o)\,\delta_{o,j}\right] \frac{\alpha(1+\alpha)(1+\beta)}{1-\gamma(W-1)}$$

$$+ u\,\delta_{i,o}\delta_{o,j}\,\frac{\alpha(1+\beta)W}{1-\gamma(W-1)} + \frac{\chi_o(i,o)\,\chi_o(o,j)}{u}\,\frac{\gamma}{1-\gamma(W-1)}$$

(II.58)

mit der Abkürzung

$$\gamma(\omega,T) = \beta(\omega,T) + \alpha(\alpha+2)\left(1+\beta(\omega,T)\right) \qquad (II.59)$$

Die neuen Pole in der Suszeptibilität sind jetzt durch die Gleichung

$$1 = \gamma(\omega,T)(W-1) \qquad (II.60)$$

bestimmt, die sich wie vorher diskutieren läßt. Wir bemerken, daß γ nicht einfach die Summe der entsprechenden Koeffizienten β und $\alpha(\alpha+2)$ ist, sondern noch einen Interferenzterm enthält. Das dürfte es schwierig machen, aus möglichen Experimenten Schlüsse auf die einzelnen Größen ΔJ und Δu zu ziehen. Es ist vielmehr angebracht, γ selbst als Parameter des Problems aufzufassen.

6. Zwei Verunreinigungen

Das nächst schwierigere Problem ist der Fall zweier Verunreinigungen, den wir jetzt behandeln. Stellen wir uns vor, daß wir die zwei Ionen nacheinander ins Gitter bringen. Dann wird das zweite Ion nicht mehr in das ungestörte, sondern in das vom ersten Ion modifizierte Gitter eingesetzt. Das zeigt uns, wie wir zu rechnen haben: Wir nehmen an (um die Formeln einfach zu halten), daß nur $\Delta u \neq 0$ ist, und setzen die erste Verunreinigung an die Stelle 1. Gemäß (II.46) ist dann

$$\chi(l;i,j) = \chi_0(i,j) + \chi_0(i,l)\,\frac{\beta}{u}\,\frac{1}{1-\beta(W-1)}\,\chi_0(l,j) \qquad (\text{II}.61)$$

Für das zweite Ion am Orte 1' schreiben wir eine analoge Gleichung auf, in der wir aber die Funktion χ_0 überall durch $\chi(1;\ 0,j)$ ersetzen. Das liefert uns nach einiger Rechnung

$$\begin{aligned}\chi(l,l';i,j) &= \chi_0(i,j) + \\ &+ \left[\chi_0(i,l)\chi_0(l,j) + \chi_0(i,l')\chi_0(l',j)\right]\frac{\beta}{u}\,\frac{1-\beta(W-1)}{[1-\beta(W-1)]^2-\beta^2 g^2(l,l')} \\ &+ \left[\chi_0(i,l)\chi_0(l',j) + \chi_0(i,l')\chi_0(l,j)\right]\frac{\beta}{u}\,\frac{g(l,l')}{[1-\beta(W-1)]^2-\beta^2 g^2(l,l')} \qquad (\text{II}.62)\end{aligned}$$

Hier ist die Korrelationsfunktion g als

$$g(l,l') = \frac{\chi_0(l,l')}{u} - \delta_{l,l'} \qquad (\text{II}.63)$$

definiert. Für größere Abstände $|\underset{\sim}{r}_l - \underset{\sim}{r}_{l'}|$ nähert sie sich dem Wert 0 und (II.62) reduziert sich auf die Summe der Suszeptibilitäten für zwei einzelne Verunreinigungen. Je kleiner $|\underset{\sim}{r}_l - \underset{\sim}{r}_{l'}|$ ist, desto wichtiger wird g. Wir können Glg.(II.62)

übrigens für den Fall zweier Löcher ($\beta \equiv -1$) testen. Dann haben wir

$$\chi(l,l';i,j) = \chi_0(i,j) - [\chi_0(i,l)\chi_0(l,j) + \chi_0(i,l')\chi_0(l',j)] \frac{W/u}{W^2 - g^2(l,l')} \qquad (\text{ II.64 })$$

$$+ [\chi_0(i,l')\chi_0(l,j) + \chi_0(i,l)\chi_0(l',j)] \frac{g(l,l')/u}{W^2 - g^2(l,l')}$$

Falls i=l (oder i=l', entsprechend für j), gilt

$$\chi(l,j) \equiv 0 \qquad (l \neq l')$$

wie es sein muß. Dieses Ergebnis beruht aber auf der Funktion g und kommt ohne sie nicht zustande.

Wenden wir uns den Polen von (II.62) zu, die sich aus der Gleichung

$$1 - \beta(\omega,T)(W-1) = \pm \beta \cdot g(l,l';\omega,T) \qquad (\text{ II.65 })$$

bestimmen. Die Funktion g hängt von vier Variablen ab und macht diese Gleichung recht kompliziert. Wir sehen aber unmittelbar, daß sich (i.a.) die Zahl der Lösungen gegenüber dem Fall einer Verunreinigung verdoppelt hat. Jede dortige Lösung spaltet in zwei verschiedene, energetisch benachbarte auf. Das ist eine Folge der Tatsache, daß die zwei Verunreinigungen über das Gitter miteinander wechselwirken.
Bei einer größeren Zahl von Verunreinigungen wird das zu einem ganzen Band von neuen Anregungsenergien führen. Wir können diesen Effekt aber nicht quantitativ behandeln.

7. Endliche Konzentration von Verunreinigungen

In diesem letzten Abschnitt soll das Gitter eine endliche Konzentration fremder Ionen enthalten. Zwar können wir dieses Problem - selbst im Rahmen der Molekularfeld-Näherung - nicht exakt behandeln, doch im Fall kleiner Konzentrationen vereinfacht sich die Sache etwas. Dann werden nämlich die Verunreinigungen im Mittel so weit voneinander entfernt, daß wir die Funktion g(l,l') in den Nennern von Glg.(II.62) vernachlässigen können. Wir schreiben für χ dann folgende Gleichung auf

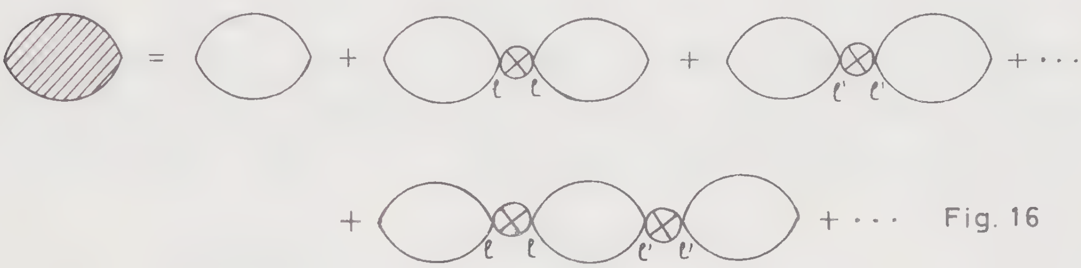


Fig. 16

wenn sich die Verunreinigungen an den Stellen l,l'..... befinden. Der Kreis mit dem Kreuz symbolisiert hier die Größe $L = \frac{\beta}{u} \frac{1}{1-\beta(W-1)}$ (wir nehmen, wie zuvor, $\Delta J = 0$ an). Die in Fig.16 dargestellte Gleichung mitteln wir nun über die Lagen der Verunreinigungen, ein Verfahren, das von Engelsberg u.a. ([83]) in Verbindung mit dem Problem lokaler Paramagnonen ([84,85]) eingeführt wurde. Wir ersetzen also die Summe über die festen Plätze l,l'.... durch $c \sum_l$, wobei c die Konzentration ist und l alle Gitterplätze durchläuft. Dadurch wird das Problem wieder translationsinvariant und wir erhalten die Gleichung

$$\chi(\underset{\sim}{k},\omega) = \frac{\chi_0(\underset{\sim}{k},\omega)}{1 - c \cdot L(\omega,T)\, \chi_0(\underset{\sim}{k},\omega)} \qquad (\text{II.66})$$

Aus (II.66) können wir insbesondere die kritische Temperatur T_c unserer Legierung berechnen, indem wir $k=\omega=0$ setzen:

$$1 = c \cdot L(0,T_c) \cdot \chi_0(k=0,\omega=0,T_c) \qquad (\text{II.67})$$

Mit $\chi_0(k,\omega)$ aus Glg.(II. 8) führt das zu

$$1 - 6J u_R(0,T_c) = \frac{c \cdot \beta(0,T_c)}{1-\beta(0,T_c)(W-1)} \qquad (II.68)$$

Im weiteren wollen wir uns auf "magnetische Löcher" beschränken, $\beta \equiv -1$. Dieser Fall ist deshalb sehr einfach, weil wir dann nur die Variablen T_c/δ , T_{co}/δ und c in unseren Gleichungen haben. Drücken wir die Größe J durch T_{co} aus, so können wir (II.68) in die Form

$$c = \left(th\frac{\delta}{2T_c} - th\frac{\delta}{2T_{co}}\right) \cdot \frac{W\left(\frac{1}{3}\frac{th\,\delta/2T_c}{th\,\delta/2T_{co}}\right)}{th\,\delta/2T_{co}} \qquad (II.69)$$

bringen, was uns die Beziehung zwischen T_c und c liefert. In Fig.V haben wir T_c/T_{co} als Funktion von c für verschiedene Werte von T_{co}/δ aufgetragen. Wie wir sehen, gehen alle Kurven vom Wert $T_c = T_{co}$ mit einer endlichen Steigung aus. Sie ist

$$\frac{d}{dc}\left(\frac{T_c}{T_{co}}\right)\Big|_{c=0} = - \frac{\frac{T_{co}}{\delta}\, sh\frac{\delta}{T_{co}}}{W(\frac{1}{3})} \qquad (II.70)$$

Für $T_{co}/\delta \ll 1$ ist diese Steigung groß, die Kurven fallen rasch und erreichen den Wert $T_c = 0$ bei einer Konzentration $c = c_{kr} \ll 1$. Für $T_{co}/\delta \gtrsim 1$ jedoch nimmt die Temperatur T_c mit wachsender Konzentration nur langsam ab. Im Grenzfall $\delta \to 0$ bekommen wir die gestrichelte Kurve in Fig.V, welche das Verhalten eines normalen Heisenberg-Ferromagneten wiedergibt. Daran sehen wir den Unterschied, der zwischen den "schwachen Ferromagneten" mit $T_{co}/\delta \ll 1$ und den Heisenberg-Systemen besteht. In einem Heisenberg-Ferromagneten muß man im Wesentlichen alle Gitterionen voneinander entkoppeln bis der Magnetismus verschwindet. Bei den "schwachen Ferromagneten" genügt eine kleine Zahl von Löchern im Gitter, um dasselbe Ziel zu erreichen.

Die kritische Konzentration, definiert durch $T_c = 0$, ist nach (II.69)

$$c_{kr} = \left(1 - th\frac{\delta}{2T_{co}}\right) \frac{W\left(\frac{1}{3}\frac{1}{th\,\delta/2T_{co}}\right)}{th\,\delta/2T_{co}} \qquad (II.71)$$

Wir haben sie in Fig.VII als Funktion von T_{co}/δ aufgetragen. Wir sehen dort, daß sie schon für $T_{co}/\delta = 0.6$ den Wert 1/2 übersteigt. In diesem Gebiet großer Konzentrationen können wir natürlich nicht erwarten, daß unsere Theorie noch richtig ist. Sie liefert dann nur qualitative Anhaltspunkte. Für $T_{co}/\delta \lesssim 0.3$ läßt sich c_{kr} übrigens mit der einfachen Formel

$$c_{kr} = 2 \cdot W(\tfrac{1}{3})\, e^{-\delta/T_{co}} \qquad (\text{ II.72 })$$

berechnen. Sie zeigt, daß c_{kr} exponentiell verschwindet, wenn T_{co}/δ gegen Null geht. In Fig.VI haben wir einige normalisierte Kurven $T_c/T_{co} - c/c_{kr}$ aufgetragen.

Im Hinblick auf andere Rechnungen bemerken wir noch Folgendes: Um Löcher zu behandeln, ist es das Einfachste, sie gleichmäßig über das Gitter zu "verschmieren". Das heißt, man multipliziert die Kopplungskonstante mit dem Faktor (1-c). Dann erhält man statt (II.68) und (II.71) die Gleichungen

$$1 - 6J\, u_R(0, T_c) \cdot (1-c) = 0 \qquad (\text{ II.73 })$$

und

$$c_{kr} = \left(1 - th \frac{\delta}{2T_{co}}\right) \qquad (\text{ II.74 })$$

So gehen z.B. Cooper und Vogt ([86]) in einer Arbeit über TmSb-Legierungen vor. Wir sehen, daß diese Formeln das Integral W nicht enthalten. Folglich führt (II.74) zu einer um einen Faktor ~ 1.5 niedrigeren kritischen Konzentration als unsere Formel (II.71), welche die lokalen Effekte genauer behandelt.

Die Rechnungen für magnetische Verunreinigungen verlaufen im Prinzip analog, sie werden nur dadurch komplizierter, daß man mehr Parameter in den Gleichungen hat. Relativ einfach ist noch der Fall von Verunreinigungen ohne Aufspaltung ($\delta = 0$). Dann ist $\beta(T)$ durch Glg.(II.51) gegeben. Setzen wir dies in (II.68) ein, so sehen wir, daß die Verunreinigungen, je nach Wirtsgitter, ganz verschieden wirken. Wenn z.B. $\mu^2 < 1$, dann ist für große Werte $T/\delta \cong T_{co}/\delta$ $\beta < 0$ und die Verunreinigungen drücken die Übergangstemperatur herab.

Für "mittlere" Werte T_{co}/δ ist $\beta > 0$ und der relevante Ausdruck L in (II.68) ist ebenfalls positiv: die Übergangstemperatur wird heraufgesetzt. Für sehr kleine Werte T_{co}/δ kann aber ß so groß sein, daß L negativ wird. Dann wirken die Verunreinigungen dem Phasenübergang wieder entgegen. Selbstverständlich muß man bei diesen Überlegungen noch darauf achten, stets über der Temperatur T_o für lokale Instabilität zu bleiben.

Mit diesen Bemerkungen wollen wir das Kapitel abschließen. Es wird nicht schwer sein, geeignete Experimente durchzuführen, um die Theorie zu testen. Für quantitativ genaue Vergleiche ist es vielleicht nötig, mit komplizierteren Gitterstrukturen zu rechnen.

Anhang A

Das Integral, Glg.(I.47), ist mit a = chy

$$K(\mathrm{ch}y) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot x^2 \frac{1}{\mathrm{ch}x + \mathrm{ch}y} \tag{A1}$$

$$= \lim_{A\to\infty} \frac{\partial}{\partial(\mathrm{ch}y)} \int_{-A}^{A} dx\, x^2 \log(\mathrm{ch}x + \mathrm{ch}y)$$

$$= \lim_{A\to\infty} \frac{\partial}{\partial(\mathrm{ch}y)} \left\{ \frac{2A^3}{3} \log(\mathrm{ch}A + \mathrm{ch}y) - \frac{1}{6} \int_{-A}^{A} dx\, x^3 \left(\mathrm{th}\frac{x+y}{2} + \mathrm{th}\frac{x-y}{2} \right) \right\}$$

$$= -\frac{1}{6}\frac{1}{\mathrm{sh}y} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot x^3 \cdot \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{\mathrm{ch}^2(\frac{x+y}{2})} - \frac{1}{\mathrm{ch}^2(\frac{x-y}{2})} \right\}$$

$$= \frac{y}{\mathrm{sh}y} \left\{ 4 \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{z^2}{\mathrm{ch}^2 z} + \frac{1}{3} y^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{1}{\mathrm{ch}^2 z} \right\} \tag{A2}$$

Die Integrale sind tabelliert ([55]) und wir erhalten

$$K(\mathrm{ch}y) = \frac{2\pi^2}{3} \frac{y}{\mathrm{sh}y} \left(1 + \frac{y^2}{\pi^2}\right) \tag{A3}$$

oder mit y = archa

$$K(a) = \frac{2\pi^2}{3} \frac{\log(a+\sqrt{a^2-1})}{\sqrt{a^2-1}} \left\{ 1 + \frac{1}{\pi^2} \log^2(a+\sqrt{a^2-1}) \right\} \tag{A4}$$

für $a \geq 1$. Speziell:

$$K(1) = \frac{2\pi^2}{3} \tag{A5}$$

Anhang B

Das Integral, Glg.(I.66)

$$J(T/\delta) = -\frac{1}{T}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\cdot\omega\cdot\left(-\frac{\partial f}{\partial\omega}\right)\int_{-D}^{+D} d\xi\left(\operatorname{th}\frac{\xi-\omega}{2T}-\operatorname{th}\frac{\xi+\omega}{2T}\right)\frac{\delta}{\xi^2-\delta^2} \qquad (B1)$$

kann geschrieben werden

$$J = \int_{-D/T}^{D/T} dy \int_{-\infty}^{+\infty} dx\cdot x\cdot\frac{\operatorname{sh}x}{\operatorname{ch}x+\operatorname{ch}y}\,\frac{1}{\operatorname{ch}x+1}\,\frac{\delta/T}{y^2-(\delta/T)^2} \qquad (B2)$$

Wir führen zunächst die x-Integration aus

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx\cdot x\cdot\frac{\operatorname{sh}x}{\operatorname{ch}x+a}\,\frac{1}{\operatorname{ch}x+1} = \frac{1}{a-1}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\,\log\left(\frac{\operatorname{ch}x+a}{\operatorname{ch}x+1}\right) \qquad (B3)$$

$$(a = \operatorname{ch}y)$$

Betrachten wir das Hilfsintegral

$$J_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx\,\log\left(\frac{\operatorname{ch}x+a}{\operatorname{ch}x+1}\right) \qquad (B4)$$

Durch Differentation nach a und nachfolgende Integration erreicht man, daß a nur in der Integrationsgrenze vorkommt

$$J_1(a) = 2\int_0^{\operatorname{arch}a} dz\,\log(\operatorname{ch}z+\operatorname{sh}z) \qquad (B5)$$

$$= 2\int_0^{\operatorname{arch}a} dz\cdot z$$

$$= (\operatorname{arch}a)^2 \qquad (B6)$$

Dies ergibt mit a = chy

$$J = \int_{-D/T}^{D/T} dy\cdot y^2\,\frac{\delta/T}{y^2-(\delta/T)^2}\,\frac{1}{\operatorname{ch}y-1} \qquad (B7)$$

$$= 2d^2\int_{-D/\delta}^{D/\delta} dx\,\frac{x^2}{x^2-1}\,\frac{1}{\operatorname{sh}^2 dx} \quad ; \quad d = \frac{\delta}{2T} \qquad (B8)$$

Das Integral konvergiert und die Grenzen können $\pm\infty$ gesetzt werden. Zuvor setzen wir aber die Darstellung

$$\frac{1}{\operatorname{sh}^2 dx} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{(dx-i\pi n)^2} \qquad (B9)$$

ein. Dann ist

$$J = 2 \lim_{A\to\infty} \int_{-A}^{A} \sum_n \frac{1}{(x-b_n)^2} \frac{x^2}{x^2-1} dx \quad , \quad b_n = \frac{i\pi n}{d} \qquad (\text{ B10 })$$

Integrieren wir dies aus, so wird

$$J = 2 \lim_{A\to\infty} \Big\{ -\log\left|\frac{A+1}{A-1}\right| + \sum_{n=1}^{\infty} \Big[- \frac{4A^3}{A^2-1} \cdot \frac{1}{c_n^2+A^2} + \qquad (\text{ B11 })$$

$$+ \frac{4A}{A^2-1} \frac{1}{c_n^2+1} - \frac{2ic_n}{(c_n^2+1)^2} \log \frac{-(A^2-c_n^2)+2ic_nA}{-(A^2-c_n^2)-2ic_nA} \Big] \Big\} \, , \quad c_n = \frac{\pi n}{d}$$

$$= 2 \lim_{A\to\infty} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-4A}{c_n^2+A^2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2ic_n}{(c_n^2+1)^2} (-2\pi i) \qquad (\text{ B12 })$$

Die erste Summe führt auf einen coth, die zweite auf die Trigammafunktion ([75])

$$\psi^{(1)}(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+x)^2} \qquad (\text{ B13 })$$

Nach Ausführung des Grenzprozesses bleibt

$$J = -4d + \frac{2id^2}{\pi} \Big\{ \psi^{(1)}\Big(\frac{id}{\pi}\Big) - \psi^{(1)}\Big(-\frac{id}{\pi}\Big) \Big\} \qquad (\text{ B14 })$$

oder

$$J(T/\delta) = 4 \cdot \frac{\delta}{2T} \Big\{ 1 + \frac{\delta}{2\pi T} \, \mathrm{Im} \, \psi^{(1)}\Big(\frac{i\delta}{2\pi T}\Big) \Big\} \qquad (\text{ B15 })$$

Daraus folgt Glg.(I.64) im Text.

Anhang C. Watsons Integral

Das Integral

$$W(\lambda) = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dx\,dy\,dz}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{1-\lambda(\cos x+\cos y+\cos z)} \qquad (C1)$$

wurde von Watson ([87]) für $\lambda = \frac{1}{3}$ berechnet (siehe auch([88]))

$$W(\tfrac{1}{3}) = \frac{12}{\pi^2}\left[18+12\sqrt{2}-10\sqrt{3}-7\sqrt{6}\right]\cdot K^2\left[(2-\sqrt{3})(\sqrt{3}-\sqrt{2})\right] = 1{,}516\,386\ldots \qquad (C2)$$

wobei K das vollständige elliptische Integral erster Art ist. Numerische Berechnungen für verschiedene λ-Werte findet man bei Koster und Slater ([89]) und Wolfram und Callaway ([90]), wobei die Identität

$$W(\lambda) = \frac{1}{\lambda}\int_0^\infty dt\, J_0(t)^3 \sin(t/\lambda) \qquad (C3)$$

mit der Besselfunktion J_0 verwendet wird. Sehr genaue Rechnungen, jedoch nur für $\lambda < \frac{1}{3}$, führten Maradudin u.a. ([91]) aus. Wir haben ein eigenes Integrationsprogramm aufgestellt um W(λ) für beliebige λ-Werte zur Verfügung zu haben. Dazu führten wir in (C1) zwei Integrationen aus und erhielten die Darstellung (die im Gegensatz zu (C3) keine oszillierenden Funktionen enthält):

$$W(\lambda) = \frac{2}{\pi^2}\frac{1}{\sqrt{1-\lambda^2}}\int_{x_1}^{x_2} dx\, K(x)\frac{1}{\sqrt{(x-x_1)(x_2-x)}} \qquad 0<\lambda<\tfrac{1}{3} \qquad (C4)$$

$$W(\lambda) = \frac{1}{\pi^2}\frac{1}{\lambda}\int_{1/x_2}^{1} dx\, K(x)\frac{1}{\sqrt{(x-\frac{1}{x_2})(\frac{1}{x_1}-x)}} + \frac{2}{\pi^2}\frac{1}{\sqrt{1-\lambda^2}}\int_{x_1}^{1} dx\, K(x)\frac{1}{\sqrt{(x-x_1)(x_2-x)}} \qquad \tfrac{1}{3}<\lambda<1 \qquad (C5)$$

$$W(\lambda) = \frac{1}{\pi^2}\frac{1}{\lambda}\left\{-\int_{-1/x_2}^{0} dx\, K(x)\frac{1}{\sqrt{(\frac{1}{x_1}-x)(x-\frac{1}{x_2})}} + \int_{0}^{1/x_1} dx\, K(x)\frac{1}{\sqrt{(\frac{1}{x_1}-x)(x-\frac{1}{x_2})}}\right\} \qquad \lambda>1 \qquad (C6)$$

mit

$$x_1 = \frac{2\lambda}{1+\lambda}\ , \quad x_2 = \frac{2\lambda}{1-\lambda}\ ;$$

Unter Verwendung einer sehr genauen Näherung für das elliptische Integral [92] kann man aus (C4) - (C6) die Funktion W bei einer Intervallteilung von 1000 Schritten bis auf 5 Dezimalen genau berechnen. Das Ergebnis ist in Fig.IV aufgetragen.

Wir notieren noch folgende Eigenschaften

a) $W(-\lambda) = W(\lambda)$, dies folgt direkt aus der Definition

b) $W(\lambda) \cong 1 + \frac{3}{2}\lambda^2$ für $|\lambda| \lesssim 0.2$, folgt aus (C4)

c) $W(\lambda) \to 0$ stärker als $\frac{1}{\lambda}$ für $\lambda \to \pm\infty$, folgt aus (C6)

Für den Fall einer oder zweier Dimensionen läßt sich W vollständig ausrechnen:

Eindimensional:

$$W(\lambda) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{1-\lambda^2}} & \text{für } \lambda^2 < 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \qquad (C7)$$

Zweidimensional:

$$W(\lambda) = \begin{cases} \frac{2}{\pi} K(2\lambda) & \text{für } |\lambda| < \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\pi}\frac{1}{|\lambda|} K\left(\frac{1}{2\lambda}\right) & \text{für } |\lambda| > \frac{1}{2} \end{cases} \qquad (C8)$$

Literatur:

([1]) Bloch, F. Z.Physik 52, 555 (1928)

([2]) Nordheim, L. Ann.Physik(5) 9, 607 (1931)

([3]) Kondo, J. Progr.Theor.Phys. 32, 37 (1964)

([4]) Abragams, A., Bleaney, B. "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions." Clarendon Press, Oxford (1970)

([5]) De Gennes, P.G., Sarma, G. J.Appl.Phys. 34, 1380 (1963)

([6]) Bucher, E., Andres, K., Maita, J.P., Hull, G.W. Helv. Phys.Acta 41, 723 (1968)

([7]) Fulde, P., Hirst, L., Luther, A. Z.Physik 230, 155 (1970)

([8]) Elliott, R.J. Phys.Rev. 94, 564 (1954)

([9]) Ziman, J.M. "Electrons and Phonons", Kap.IX Clarendon Press, Oxford (1960)

([10]) De Vroomen, A.R., Potters, M.L. Physica 27, 1083 (1961)

([11]) Kondo, J. Progr.Theor.Phys. 34, 372 (1965)

([12]) Kondo, J. in "Solid State Physics", Hrsg. F.Seitz und D.Turnbull, Band 23 (1967)

([13]) Nielsen, P.E., Taylor, P.L. Phys.Rev.Letters 21, 893 (1968)

([14]) Maki, K. Progr. Theor. Phys. 41, 586 (1969)

([15]) Ginzburg, S.L. Физ. тверд. тела 11, 1368 (1969) Englisch: Sov.Phys.Solid State 11, 1107 (1969)

([16]) Fischer, K. Phys.Rev. 158, 613 (1967)

([17]) Chow, R.K.M., Everts,H.U. Phys.Rev. 188, 947 (1969)

([18]) Lifschitz, J.H. J.Phys.USSR 8, 89 (1944)

([19]) Maradudin, A.A. in "Solid State Physics", Hrsg. F.Seitz und D.Turnbull, Band 18 (1966)

([20]) Maradudin, A.A., Montroll, E.W., Weiss, G.H. "Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation" in "Solid State Physics", Suppl. 3 (1963)

([21]) Landé, A. Z.Physik 30,329 (1924)

([22]) Hill, E., Van Vleck, J.H. Phys.Rev. 31, 715 (1927)

([23]) Trammel, G.T. Phys.Rev. 131, 932 (1963)

([24]) Bleaney, B. Proc.Roy.Soc.(London) A276, 19 (1963)

([25]) Cooper, B.R. Phys.Rev. 163, 444 (1967)

([26]) Grover, B. Phys.Rev. 140A, 1944 (1965)

([27]) Suhl, H. Phys.Rev.Lett. 19, 442 (1967)

([28]) Levine, M., Suhl, A. Phys.Rev. 171, 567 (1968)

([29]) Béal-Monod, M.T., Mills, D.L. Phys.Rev.Lett. 24, 225 (1970)

([30]) Béal-Monod, M.T., Hurault, J.P., Maki, K. Vorabdruck (1970)

([31]) Holstein, T., Primakoff, H. Phys.Rev. 58, 1098 (1940)

([32]) Izyumov, Yu.A. ЖЭТФ 48, 574 (1965) Englisch: Sov.Phys. JETP 21, 381 (1965)

([33]) Izyumov, Yu.A., Medvedev, M.V. ЖЭТФ 48, 1723 (1965) Englisch: Sov.Phys.JETP 21, 1155 (1965)

([34]) Izyumov, Yu.A. Adv.in Physics 14, 569 (1965)

([35]) Abrikosov, A.A. Physics 2, 5 (1965)

([35a]) Keiter, H. Z.Physik 213, 466 (1968)

([36]) Duke, C.B., Silverstein, S.D. Phys.Rev. 161, 456 (1967)

(37) Bozorth, R.M., Graham, G. "Rare Earth Metals, Compounds and Solid Solutions", General Electric Report Nr.66-C-225, Schenectady (1966)

(38) Abragams, A., Bleaney, B. a.a.O. Tabelle 5.3

(39) Wigner, E.P. "Group Theory" Academic Press, New York (1959)

(40) Tinkham, M. "Group Theory and Quantum Mechanics" McGraw-Hill, New York (1964)

(41) Abragams, A., Bleaney, B. a.a.O. Anhang B

(42) Lea, K.R., Leask, M.J.M., Wolf, W.P. J.Phys.Chem.Sol. 23, 1381 (1962)

(43) Abrikosov, A.A., Gorkov, L.P., Dzyaloschinskij, J.E. "Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics" Prentice-Hall, New York (1963)

(44) Kubo, R. J.Phys.Soc.Japan 12, 570 (1957)

(45) Zubarev, D.N. Успехи физ. наук 71, 71 (1960) Englisch: Sov.Phys.Uspekhi 3, 320 (1960)

(46) Nozières, P., Luttinger, J.M. Phys.Rev. 127, 1423 (1963)

(47) Luttinger, J.M., Nozières, P. Phys.Rev. 127, 1431 (1963)

(48) Nozières, P. "Le problème a N corps" Dunod, Paris (1963)

(49) Betbeder-Matibet, O., Nozières, P. Ann.of Physics 37, 17 (1966)

(50) Sigel, J.L. Vorabdruck, Massachussetts Institute of Technology (1969)

(51) Holstein, T. Ann. of Physics 29, 410 (1964)

(52) Baym, G. Phys.Rev. 127, 1391 (1962)

(53) Kessel, W. Z.Naturforsch. 24a, 1871 (1969)

([54]) Ziman, J.M. a.a.O. Kap.VII.

([55]) Gradstein, I.S., Ryshik, I.M. "Table of Integrals, Series and Products", Academic Press New York u. London (1965)

([56]) Ziman, J.M. a.a.O. Glg.(9.8.15)

([57]) Luttinger, J.M. Phys.Rev. 135, 1505 (1964)

([58]) Langer, J.S. Phys.Rev. 128, 110 (1962)

([59]) Ambegavkar, V., Tewordt, L. Phys.Rev. 134A , 805 (1964)

([60]) Ziman, J.M. a.a.O. Glg.(9.8.17)

([61]) Matthiessen, A. Ann.Physik.Chem. 110, 190 (1860)

([62]) Matthiessen, A., Vogt, C. Ann.Physik.Chem. 122, 19 (1864)

([63]) Kohler, M. Z.Physik 126, 495 (1949)

([64]) Sondheimer, E.H. Proc.Roy.Soc.(London) A203, 75 (1950)

([65]) Garland, J.C., Bowers, R. Phys.Rev.Lett. 21, 1007 (1986)

([66]) Dreyfuss-Bourquard, A. Solid State Comm. 8, 1203 (1970)

([67]) Steward, R.C., Huebener, R.P. Phys.Rev.B 1, 3323 (1970)

([68]) Rice, M.J. Phys.Rev.Lett. 23, 1108 (1969)

([69]) Dugdale, J.S., Basinski, Z.S. Phys.Rev. 157, 552 (1967)

([70]) Caplin, A.D., Rizzuto, C. J.of Physics C 3, L117 (1970)

([71]) Lengeler, B., Schilling, W., Wenzl, H. J.Low Temp. Phys. 2, 237 (1970)

([72]) Smith, H., Wilkins, J. Cornell University, Report 1255 (1969)

(73) Bennet, A.J., Rice, M.J. Vorabdruck, General Electric Research and Development Center Schenectady (1969)

(74) Falk, D.S., Fowler, M. Phys.Rev. 158, 567 (1967)

(75) Abramowitz, M. Stegun, I. "Handbook of Mathematical Functions", Dover, New York (1965)

(76) Cooper, J. Private Mitteilung

(77) Nielsen, P.E., Taylor, P.L. Phys.Rev.Lett. 25, 373 (1970)

(78) De Gennes, P.G. J.Physique Rad. 29, 510 (1962)

(79) Elliott, R.J. in "Magnetism", Hrsg. G.T.Rado und H.Suhl, Bd.IIA, Academic Press New York u. London (1965)

(80) Anderson, P.W. in "Solid State Physics", Hrsg. F.Seitz und D.Turnbull, Bd.14 (1963)

(81) Herring, C. in "Magnetism", Hrsg. G.T.Rado und H.Suhl, Bd.IIB, Academic Press, New York u. London(1966)

(82) Maradudin, A.A., Montroll, E.W., Weiss, G.H. a.a.O. S.171

(83) Engelsberg, S., Brinkman, W.F., Doniach, S. Phys.Rev. Lett. 20, 1040 (1968)

(84) Lederer, P., Mills, D.L. Phys.Rev. 165, 837 (1968)

(85) Lederer, P., Mills, D.L. Phys.Rev.Lett. 20, 1036 (1968)

(86) Cooper, B.R., Vogt, O. Phys.Rev.B 1, 1218 (1970)

(87) Watson, G.N. Quart.Journ.of Math.(Oxford) 10, 266 (1939)

(88) Gradstein, I.S., Ryshik, I.M. a.a.O. (4.622/3)

(89) Koster, G.F., Slater, J.C. Phys.Rev. 96, 1208 (1954)

(90) Wolfram, T., Callaway, J. Phys.Rev. 130, 2207 (1963)

([91]) Maradudin, A.A., Montroll, E.W., Weiss, G.H., Herman, R., Milues, H.W. Mem.acad.Roy.Belg. 14, 1709 (1960)

([92]) Abramowitz, A., Stegun, I. a.a.O. (17.3.34)

Figuren

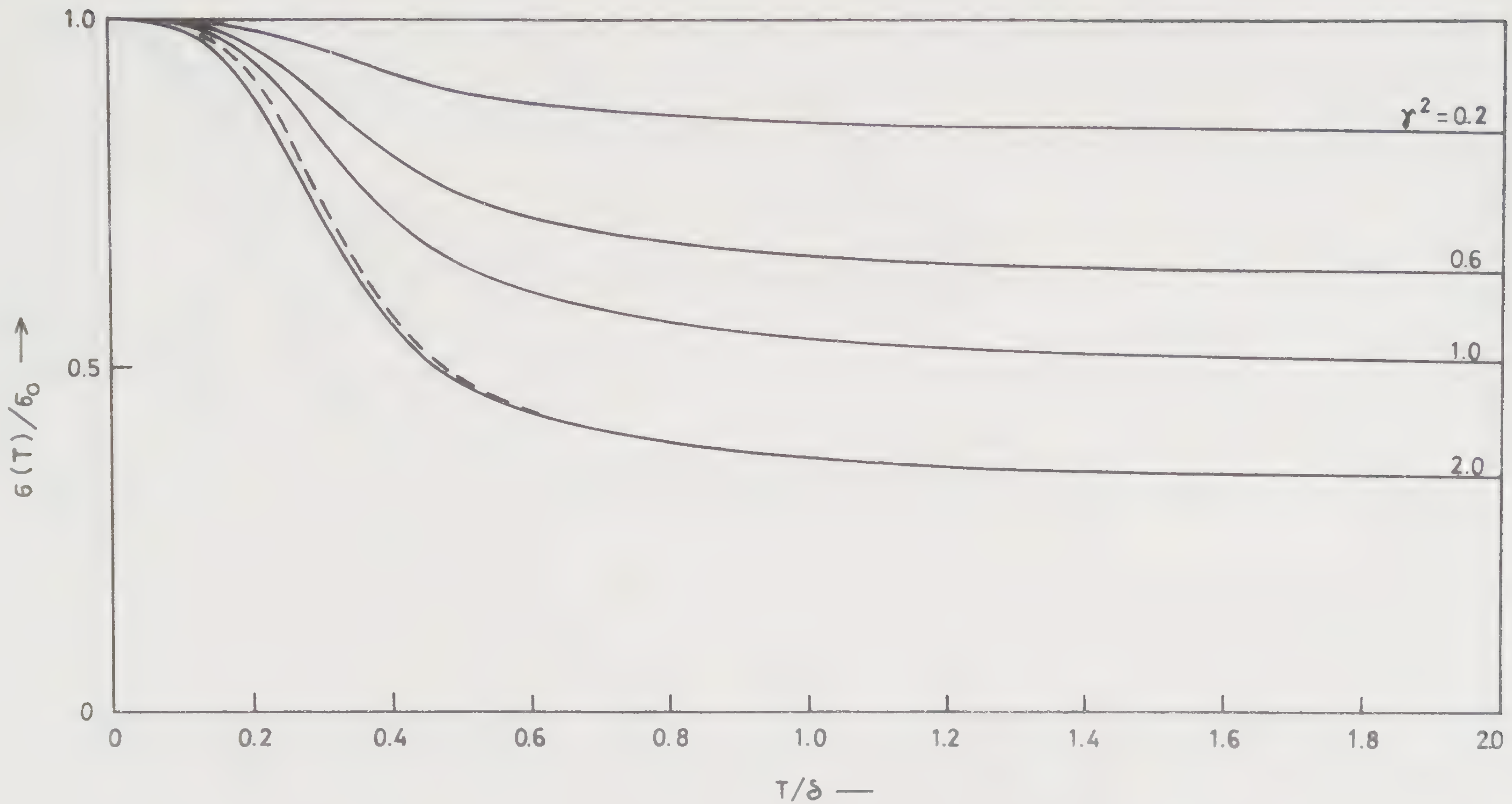


Fig. I. Elektrische Leitfähigkeit für verschiedene Werte $\gamma^2 = (\frac{M_i}{M_e})^2$, Glg. (I.39)

Gestrichelte Kurve nach Matthiessens Regel, Glg. (I.52)

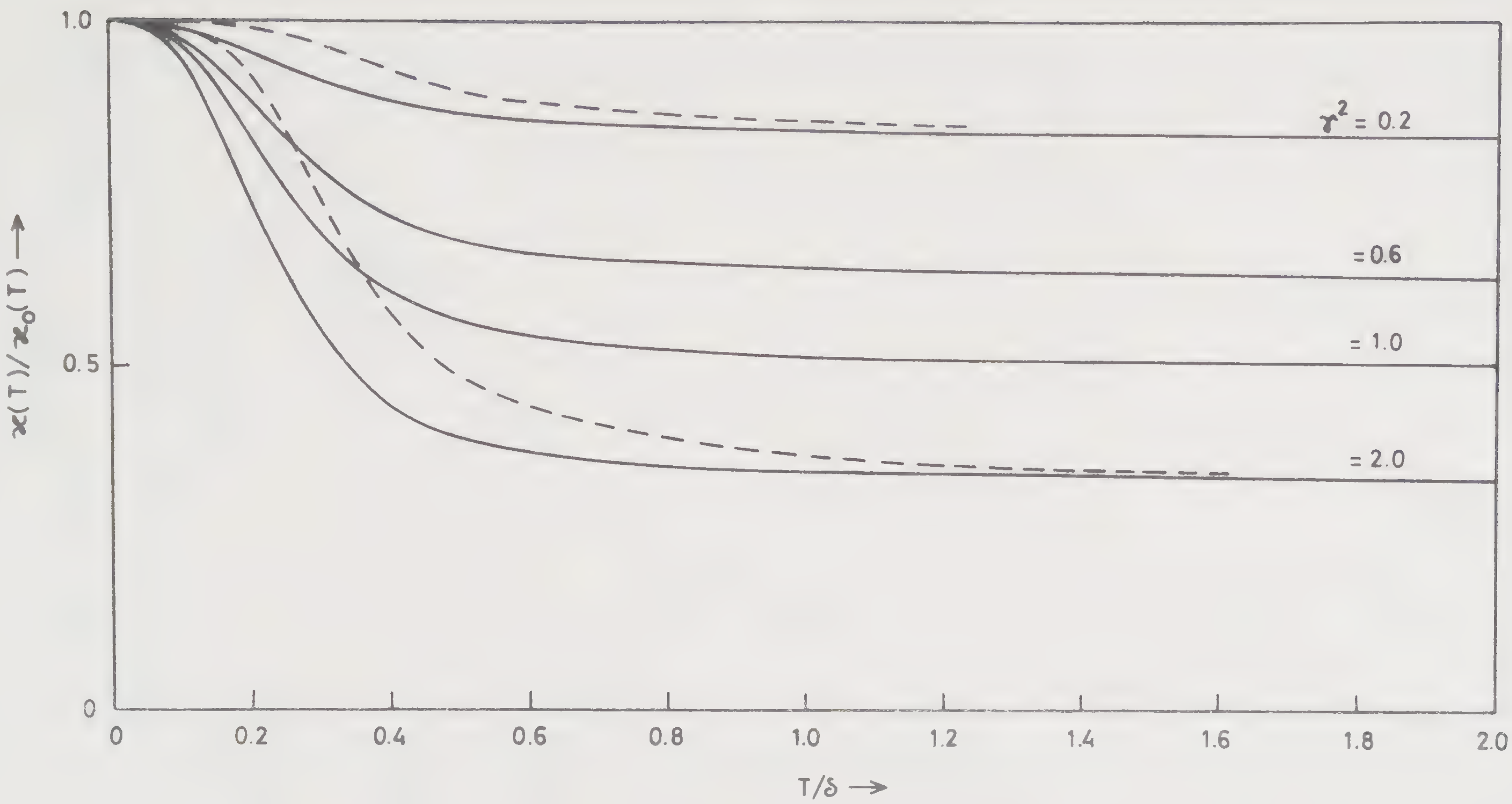


Fig. II. Wärmeleitfähigkeit für verschiedene Werte $\gamma^2 = \left(\frac{M_i}{M_e}\right)^2$, Glg. (I.49)

Gestrichelte Kurven nach Matthiessens Regel, Glg. (I.53)

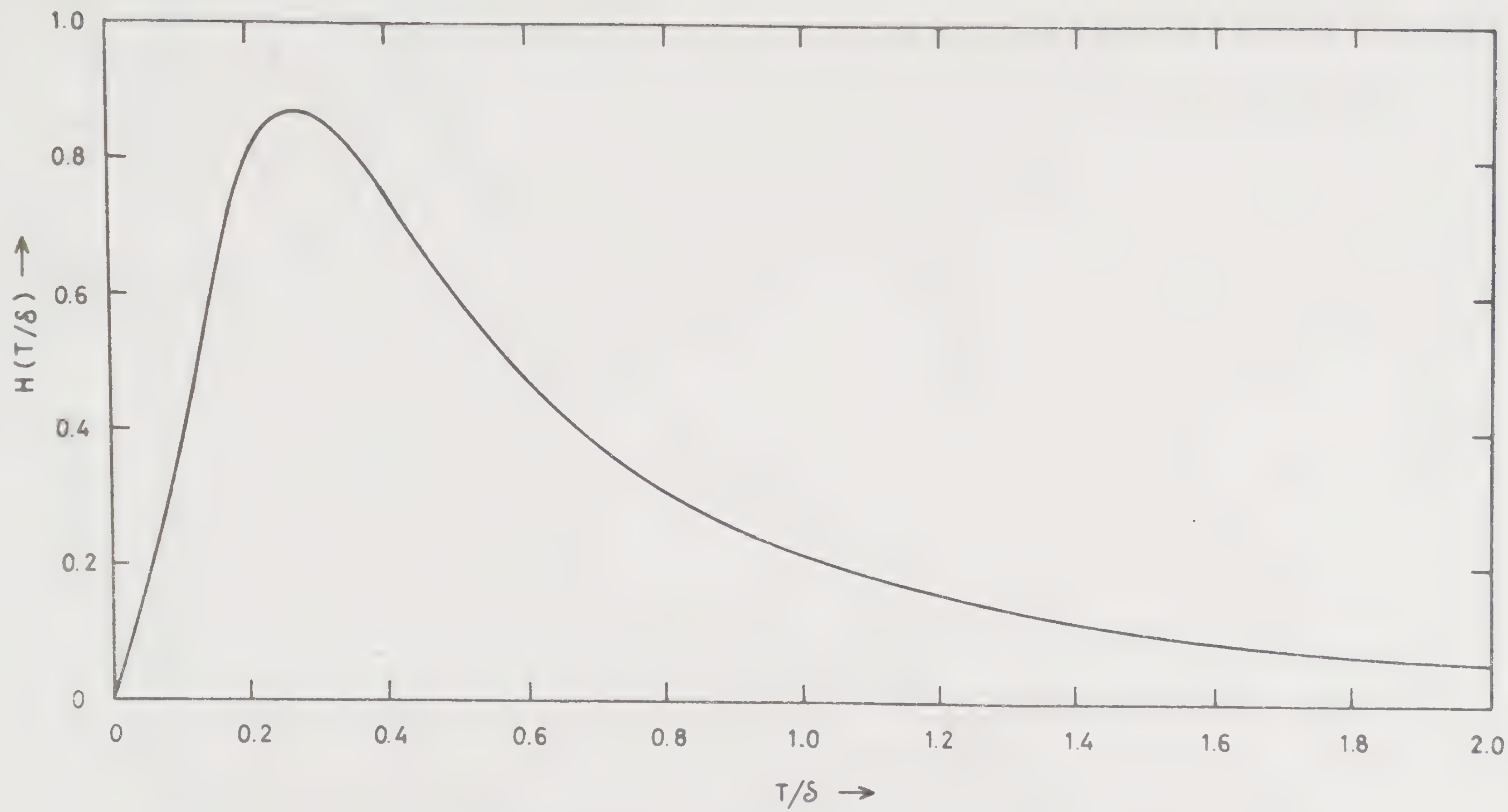


Fig. III. Die Funktion $H(T/\delta)$, Glg. (I.68)

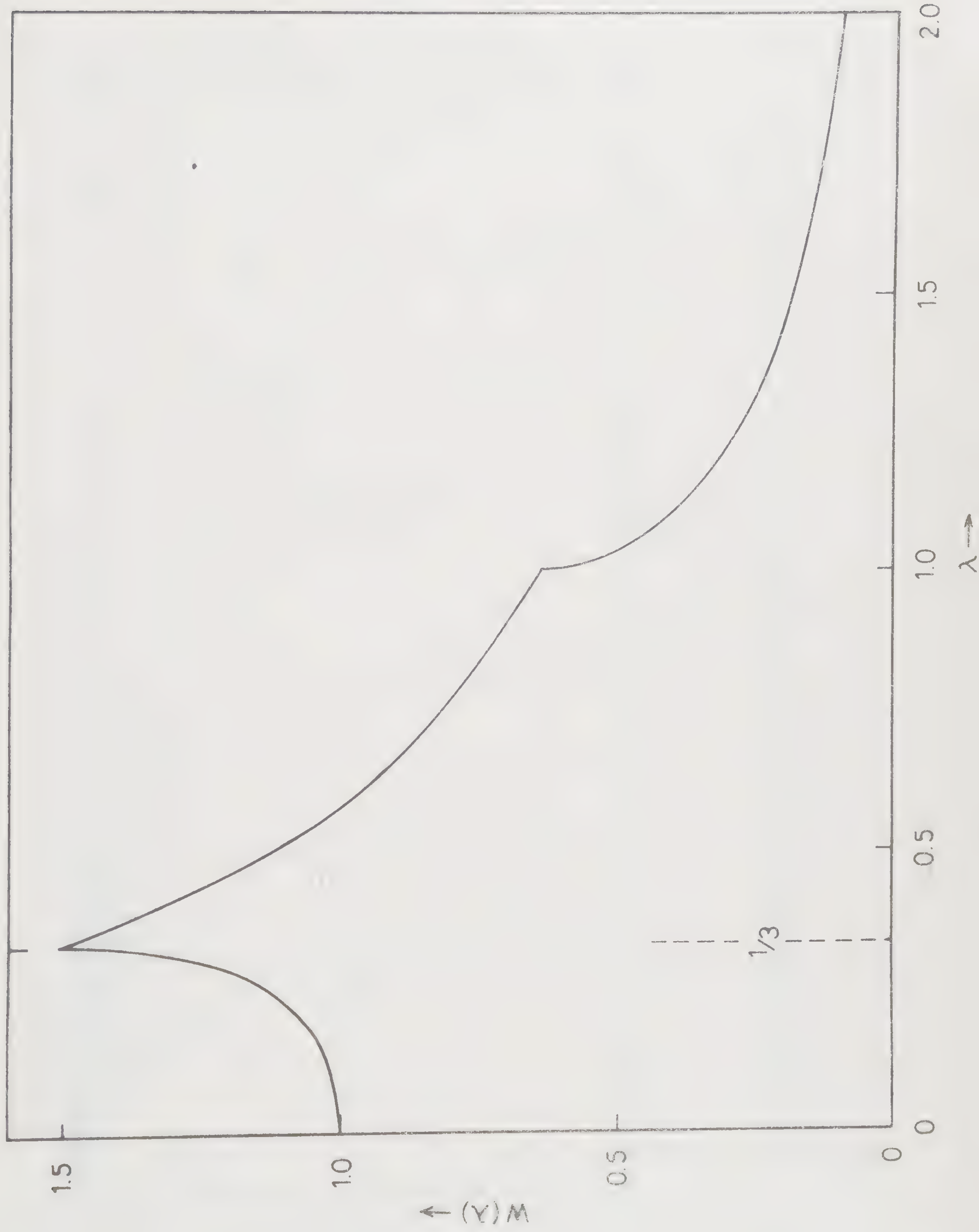


Fig. IV. Watsons Integral W(λ), Glg. (II.21)

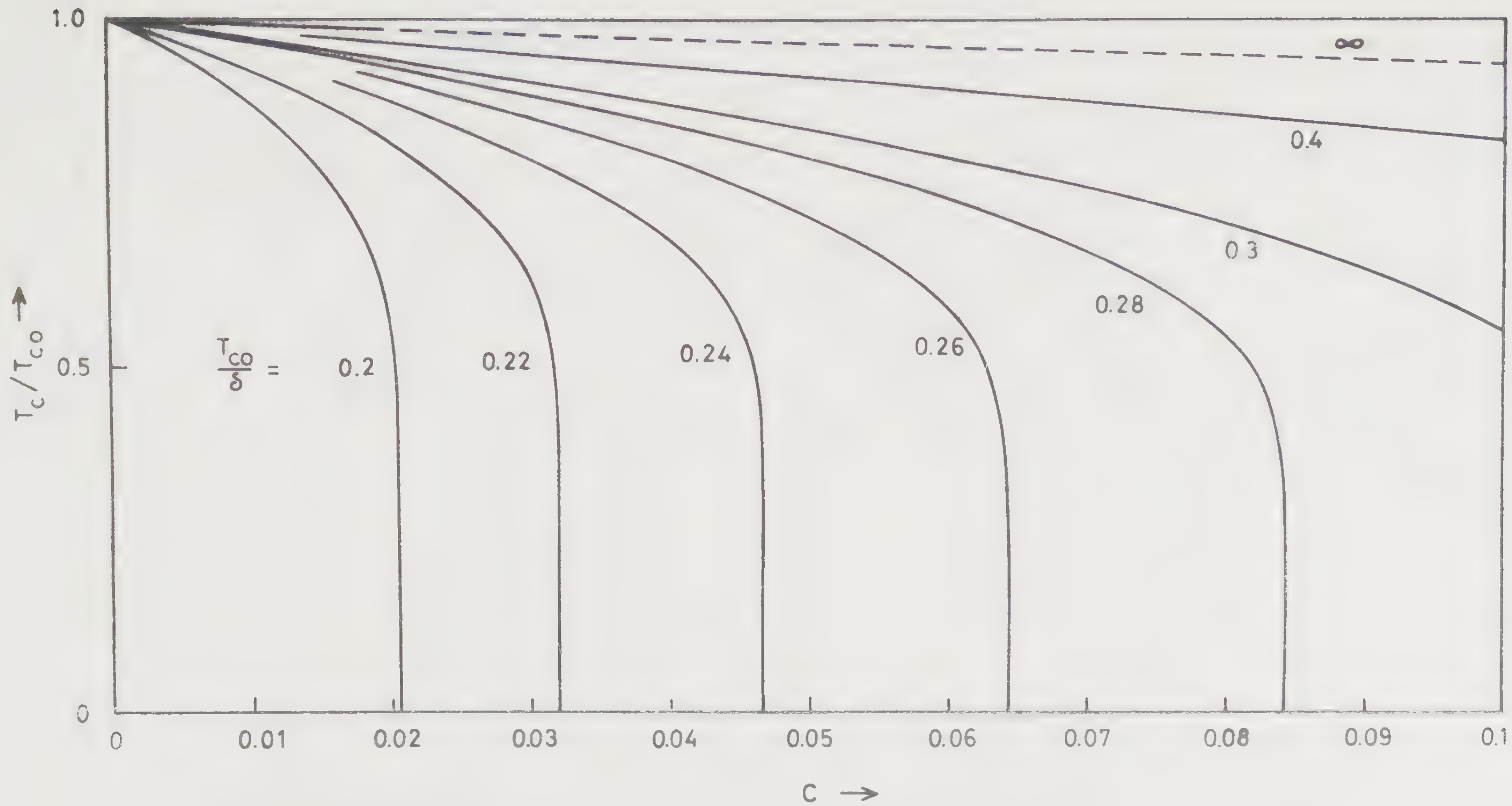


Fig. V. Kritische Temperatur T_c/T_{co} als Funktion von c, Glg. (II.69)

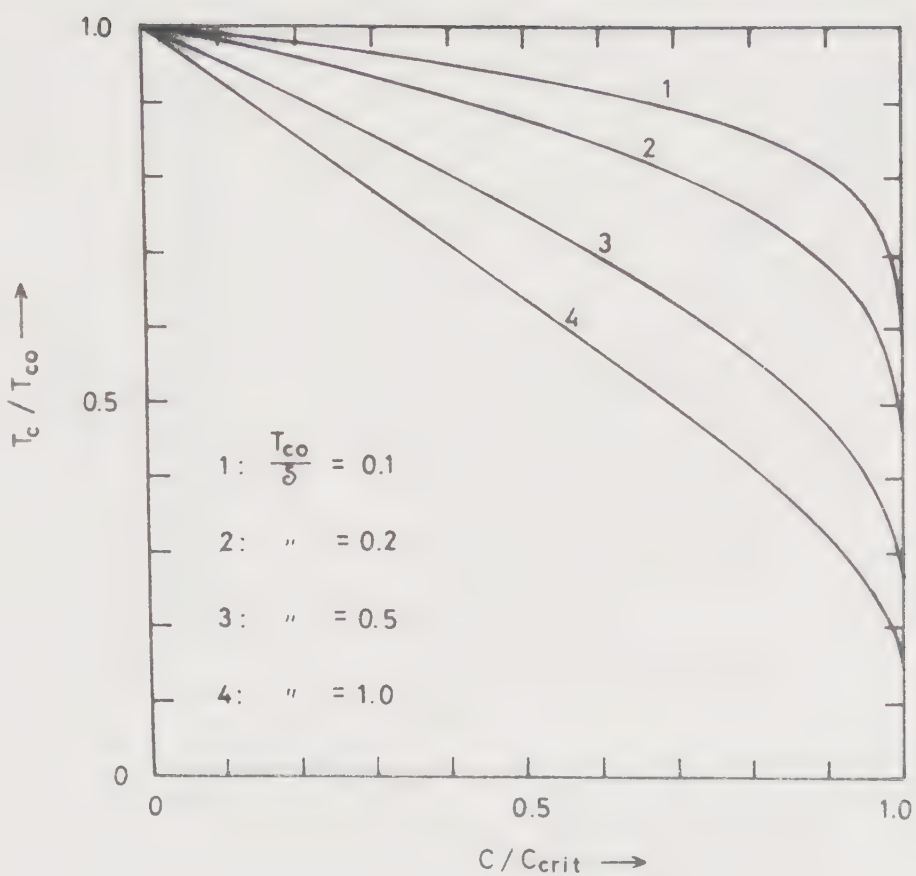


Fig. VI. Normalisierte Kurven $T_c / T_{co} - c/c_{kr}$

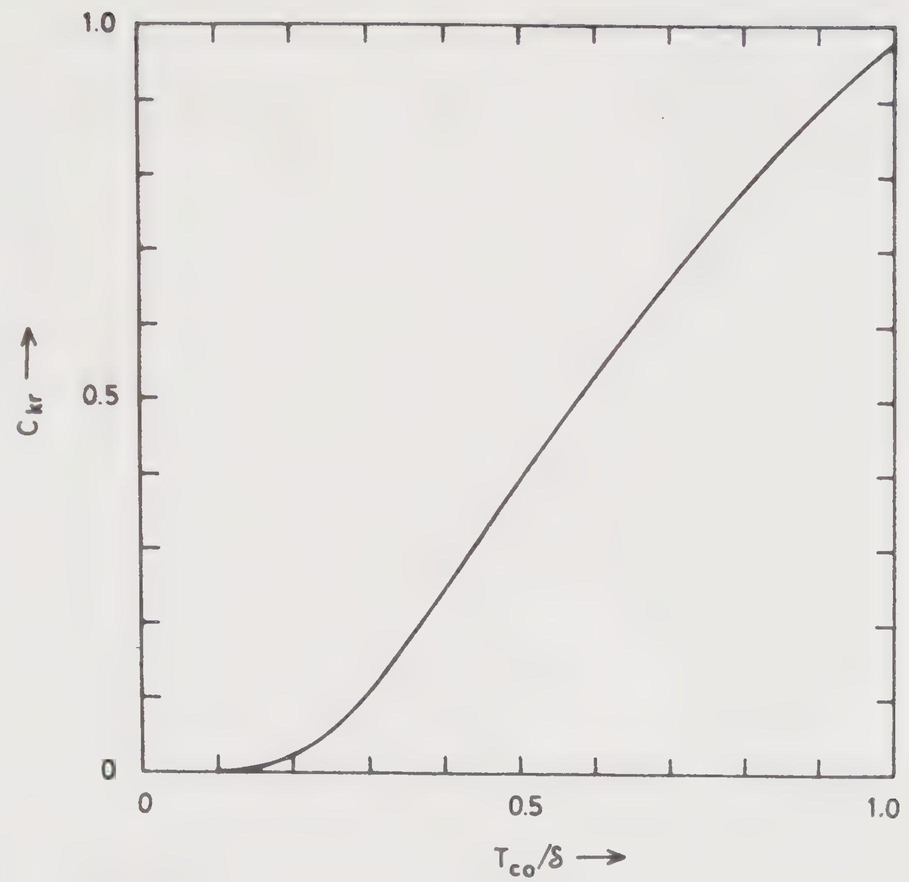


Fig. VII. Kritische Konzentration von Fehlstellen oder nichtmagnetischen Zusätzen, Glg. (II.71)

Am Schluß möchte ich Herrn Professor P. Fulde für viele Anregungen und Gespräche sowie für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Sehr wertvoll war für mich das Promotions-Stipendium des Instituts Max von Laue - Paul Langevin. Von den dadurch möglichen Aufenthalten in München und Grenoble habe ich in jeder Weise profitiert.

Nützliche Diskussionen und Hinweise zur vorliegenden Arbeit verdanke ich den Herren Dr.L. Hirst, Dr. H.U. Everts und Professor H. Thomas. Herr Dr.H. Engler schrieb mir freundlicherweise die Programme für die numerischen Rechnungen und Frau Boffo fertigte das Manuskript und die Zeichnungen an.

Lebenslauf:

Ich wurde am 21.10.1942 in Breslau als Sohn des Landesverwaltungsrats Dr. Bruno Peschel und seiner Frau Herlinde geboren. Mein Vater fiel 1944 in Rußland. Mit meiner Mutter kam ich 1946 aus dem Sudetenland nach Franken, wo ich von 1948 bis 1952 die Volksschule in Seukendorf bei Fürth besuchte. Von 1952 bis 1961 war ich Schüler der Oberrealschule Fürth und legte dort auch die Reifeprüfung ab. Danach studierte ich an der Universität Erlangen-Nürnberg, der Freien Universität Berlin (SS 1965) und der Universität Lausanne (WS 1965/66). Im Jahr 1964 legte ich in Erlangen die Vordiplom-Prüfung in Physik und die Vorprüfung für das Lehramt ab. Meine Diplomarbeit bei Herrn Dr.W.Klose befaßte sich mit der Supraleitung. Nach der Diplomprüfung im Jahr 1967 wurde ich Mitarbeiter von Herrn Prof.P. Fulde in Frankfurt. Das Stipendium des Instituts Max von Laue - Paul Langevin erlaubte mir dabei verschiedene Aufenthalte in Grenoble und München.

Meine akademischen Lehrer in den Naturwissenschaften waren die Herren
Fleischmann, Volz, Waldmann, Mollwo, Felsner, Wegener, Klose - in Physik
Leopold, Remmert, Erwe, Nöbeling, Specht, Hellwig, Kellerer - in Mathematik
Schlitt - in Regelungstechnik
Meuwsen, Behrens, Hesse - in Chemie